目　录

上册

下 册

第一章　晶体与晶体学

晶体与非晶体之间的主要差别在于它们是否具有点阵结构．晶体的各种性质，无论是物理、化学方面的性质，或是几何形态方面的性质，都与其内部点阵结构紧密相联系．晶体之所以能成为重要的功能材料，其原因就在于它们具有一些优异的性能．由于近代科学技术的迅速发展，使得作为边缘学科的近代晶体学广泛地向化学、固体物理学、固体电子学、分子生物学等学科渗透，而这种相互渗透的结果不仅促进了各学科本身的进一步发展，而且往往揭示出新的效应，开拓出新的领域，从而推动了整个科学技术的向前发展．

§1.1　晶　　体

人们对晶体的认识是从认识自然界晶体开始的．对晶体的认识经历了一个由感性到理性、由宏观到微观、由现象到本质的过程，这种认识过程是随着人们对自然界认识的不断深入而发展的．

最初，人们认为，凡是具有规则几何外形的天然矿物，均称为晶体，但在今天看来，这个定义显然是不够严谨的．尽管晶体的实际外形是千变万化的，但影响晶体外形的主要因素只有两个方面，即晶体的内部结构与晶体生长的物理化学条件．若将一个外形不规则的晶种放入生长液中，在适宜的条件下，使其自由生长，最终将形成具有规则几何外形的晶体．晶体的这种性质是受其内部结构规律所支配的，晶体规则的几何外形是晶体内部结构规律的外在反映．

X射线衍射的结果表明，一切固体物质，不论其外形及透明度如何，不论是单质还是化合物、是天然的还是人工合成的，只要是

晶体，它的结构基元(原子、离子、分子或络合离子等)都具有长程有序的排列. 玻璃、石蜡和沥青等，虽然也都是固体物质，但它们的结构基元仅具有短程有序的排列（即一个结构基元在较小的范围内，与其近邻的几个结构基元间保持着有序的排列），而没有长程有序的排列，这些固体物质均称为非晶体，或称为非晶质体. 由于非晶质体不能自发地生长成规则的几何外形，因而非晶质固体又称为无定形体. 但晶体与无定形体之间要划分一绝对严格的界限也是困难的，有些物质(如：有机高聚合物等)的性质介于晶体与无定形体之间，其结构基元的排列具有一维或二维近似长程有序，处于这种状态的物质，称为液态晶体，或简称液晶.

在实际晶体中，结构基元均按着理想、完整的长程有序的排列是不可能的，而晶体中总是或多或少地存在着不同类型的结构缺陷，因此就形成了长程有序中的无序成分，当然长程有序还是基本的，因此，晶体结构基元的长程有序排列包含着结构缺陷，从而在某些动态行为上会明显地偏离理想晶态.

晶体是由其结构基元在三维空间内按长程有序排列而成的固体物质，因此，按此真实的概念来鉴别物质时可以发现，地球上大部分固体物质都是晶体结构的，不仅在地球上到处都是无机或有机晶体，而且在其他天体上也不断地进行着晶体形成和破坏的演变过程；甚至在整个宇宙中，也广泛地存在着晶体物质；如飞落到地球上的陨石基本上也是由晶体组成的. 晶体不仅统摄着无生命世界的物质，而且也存在于有生命的物质中，所以在探索生命起源的研究中，也日益显示其重要作用，如在无数生物的物质中，蛋白质占有显著的特殊地位，“生命是蛋白体的存在方式”，蛋白质是形成动物组织的主要物质. 早在六十年代，我国的科学工作者首次成功地采用人工方法生长出世界上第一块纯净的蛋白质晶体，并出色地测定了它的晶体结构，使得晶体结构的测定工作和生物的活动过程在微观尺度上联系起来，这项成就的取得表明我国在晶体生长等某些科学技术领域已进入了世界先进水平的行列.

晶体中原子的周期性排列，促成晶体具有一些共同的性质：均

匀性，即晶体不同部位的宏观性质相同；各向异性，即在晶体中不同方向上具有不同的物理性质；自限性，即晶体具有自发地形成规则的几何外形的特性；对称性，即晶体在某几个特定方向上所表现出的物理化学性质完全相同以及具有固定熔点等．

晶体与非晶质体在一定的条件下，可以相互转化．如玻璃调整其内部结构基元的排列方式可向晶体转化，称为退玻璃化或晶化．晶体内部结构基元的周期性排列遭到破坏，也可以向非晶质体转化，称为玻璃化或非晶化．含有放射性元素的矿物晶体，由于受到放射性蜕变时所发出的 α 射线的作用，晶体结构遭到破坏，而转化为非晶质矿物．

当晶体内部的结构基元为长程有序的排列，且处于平衡位置时，其内能为最小．对于同一物质的不同凝聚态来说，晶体是最稳定的，因此，晶体玻璃化作用的发生，必然与能量的输入或物质成分的变化相关联，但晶化过程却完全可以自发产生，从而转向更加稳定的晶态．

在三维空间中单晶的内部结构基元处于不间断地长程有序的排列．其中有不少种类的晶体是属于非常重要的特异功能材料．

两个或两个以上的同种单晶（单体），彼此间按一定的对称关系相互结合在一起的晶体，称为孪晶．研究消除孪晶与鉴别孪晶的类型，有益于晶体的应用和对其形成条件的了解．

多晶是由许多取向不同而随机排布的小单晶组成，或者说多晶是由许许多多的晶粒所组成．晶粒间的分界面，称为晶粒间界．多晶具有X射线衍射效应，有固定的熔点，但显现不出晶体的各向异性．多晶的物理性质，不仅取决于所包含晶粒的性质，而且晶粒的大小及其相互间的取向关系也起着重要的作用．

微晶颗粒甚小，其线度数量级约为微米（μm）．如磁记录材料 γ-Fe_2O_3 磁粉，其颗粒线度约为 0.1μm．碳黑的颗粒线度相当于几个至几十个晶胞边长的长度，很难观察到它的X射线衍射效应．

液晶是一种具有特定分子结构的有机化合物凝聚体，这类有

机化合物在相变时，不是由晶态直接转变为液态，而是要经过一个过渡态。液晶既具有液体的流动性，又具有晶体的有序性。液晶的力学性质如同流体，但它的电、光、热等物理性质却如同晶体，具有显著的各向异性等。

§1.2 晶 体 学

晶体学是一门研究晶体的自然科学。它研究晶体的成核与生长的过程；研究晶体的外部形态和内部结构；研究晶体的物理、化学性质；研究实际晶体结构与其物理性质间的相互联系等。如今它已被广泛地应用于自然科学和应用科学领域中，它与化学、物理学、冶金学、材料科学、分子生物学和固体电子学等学科关系十分密切。

1.2.1 经典晶体学

经典晶体学开始是从研究自然界矿物晶体而发展起来的，它只从观察晶体外形来联系晶体的组成和结构。最初，晶体学是矿物学的一个分支，随着人们对自然界认识的不断深化，发现晶体分布范围越来越广，而大大地超出了矿物晶体的范畴，从而才由矿物学中解脱出来，单独成为一门学科。晶体学作为一门学科出现，开始于 1669 年丹麦学者斯蒂诺 (Nicolaus Steno)，他通过对石英等晶体的研究后，发现了晶面角守恒定律，由于这一定律的发现，人们才在晶体千变万化的复杂外形中，找到了反映晶体结构的内在规律，从而奠定了晶体几何学基础，其后，作为晶体学奠基人之一，法国结晶学家赫羽依(René Just Haüy)于 1801 年，基于对方解石 ($CaCO_3$) 晶体沿解理面破裂现象的观察，发表了晶体学最基本的定律之一的有理指数定律，较圆满地解释了晶体外形与其内部结构之间的相互联系，推动了晶体结构理论的发展。十八世纪末期，由于晶体测角仪的出现，进行了晶体测角的研究，1809 年乌拉斯顿 (William Hyde Wollaston) 设计出了第一台反射测角仪，从

而使得测角精度大为提高，到了十九世纪初期，人们已积累了大量矿物晶体测角的实际资料. 1805 年至 1809 年间，德国学者外斯 (Christian Samuel Weiss) 总结出晶体对称定律. 随后，他又将晶体分为六大晶系，这样便为晶体的科学分类奠定了基础，并确定了晶体学中的重要定律之一——晶带定律，阐明了晶面与晶棱间的相互关系. 1818 年至 1839 年间，外斯和英国学者密勒 (William Hallowes Miller) 先后创立了用以表示晶面空间方位的晶面符号. 后者迄今仍然获得广泛的应用. 1830 年，德国学者赫塞尔 (L. F. Ch. Hessel) 推导出描述晶体外形对称性的 32 种点群. 1885年至 1890 年间，俄国晶体学家费道罗夫 (E. C. Фёдоров) 首先推导出描述晶体结构对称性的 230 种空间群. 随后，德国数学家熊夫利斯 (Arthur Moritz Schönflies) 和英国人巴罗 (William Barlow) 相继以不同的途径推导出所有的空间群. 因此，到了十九世纪的末期，晶体结构的点阵理论已基本成熟，从而为以后的晶体结构分析工作奠点了理论基础，这些点阵理论迄今仍为人们所采用.

经典晶体学还包括了晶体的发生与成长的启蒙工作，早期，丹麦学者斯蒂诺 (N. Steno) 曾经从溶液中培育出盐类晶体. 英国学者玻意耳 (Robert Boyle) 研究过熔体过冷对晶体生长的影响. 1866 年布喇菲 (A. Bravais) 首先从晶体的面网密度出发，提出了晶体生长的最终外形，应为面网密度大的晶面包围. 法国著名科学家居里 (Pierre Curie) 提出了晶体生长的最小表面能原理，讨论了晶体生长过程中，晶体与周围介质平衡条件. 我国古代学者对晶体的结晶习性及其形成规律也作过研究，并有所记载，例如宋朝程大昌著《演繁露》一书中载有："盐已成卤水，暴烈日中，即成方印，洁白可爱，初小渐大或数十印累累相连."明朝李时珍所著的《本草纲目》中记有："生消石(硝石)诸卤地皆产之，……秋冬间遍地生白，扫取煎炼而成. 货者苟且，多不洁净，须再以水煎化，倾盆中，一夜结成."等论述.

经典晶体学还包括了对天然矿物物理性质的研究. 早在十七

世纪，就开始了对晶体光学性质的研究，到了十九世纪已达到了相当成熟的程度。1857 年英国学者索尔贝 (H. C. Sorby) 首先开始利用天然方解石晶体制成的偏光显微镜来研究晶体的光学性质。对晶体的磁学、电学、力学等性质的研究也开始得相当早。早在战国时期，我国的古代发明家就利用磁铁矿晶体的铁磁性制造了指南车，利用了天然石榴石、金刚石等硬质晶体作钻磨、雕琢等的工具。随后，又发现了天然晶体的压电、热释电等性质。

1.2.2 近代晶体学

公元 1912 年德国科学家劳厄 (Max. van Lane) 成功地发现了X射线对晶体的衍射现象，具体地证实了晶体结构点阵理论的正确性。这一开创性的研究成果对晶体学的发展，可以说是具有划时代的意义，它不仅确定了X射线的性质，证明了X射线为电磁波，而更重要地是奠定了近代晶体学的基础，使人们有了认识晶体微观结构的重要手段。由于劳厄这一实验成果，因而便兴起了一门新的学科——X射线晶体学。随后，在化学中出现了结晶化学。英国晶体学家布喇格父子(W. H. Bragg (父)，W. L. Bragg (子))和俄国晶体学家吴里弗 (Г. В. Вульф) 于 1913 年分别独立地推导出X射线衍射最基本公式——著名的布喇格-吴里弗公式，开始了晶体结构分析的工作。在二十世纪二十年代，就完成了收集X射线衍射图谱和推引空间群方法等工作。四十年代着重应用了X射线衍射强度数据，将数学上的帕特孙 (Patterson) 函数和傅里叶 (Fourier) 级数应用到结构分析上来，在这个时期中，各类有代表性的无机物和不太复杂的有机物的晶体结构，大多数已得到了测定，并总结出原子间的键长、键角和分子构型等重要科学资料。六十年代，人们已成功地测定了蛋白质大分子的晶体结构，它标志着X射线晶体结构分析工作已达到了相当高的水平。 近二十多年来，采用了电子学和计算数学的新技术与新成就，使晶体结构分析测定的精度、速度和广度得到了更进一步的提高。

二十世纪六十年代，在欧美各国兴起了一门崭新的学科，即材

料科学，它在较大程度上得力于晶体结构理论所提供的观点与知识．各种材料，不管它是金属、合金材料，陶瓷材料、高聚物材料，还是单晶材料等，它们都存在着内部结构、物相组成和结构与物性关系等问题，即它们有个共同相关的问题，这个问题就是近代晶体学中需要研究和解决的问题，因为通过这个问题的解决，就可以把晶体材料和应用联系起来了．材料科学的基础就是近代晶体学．

近代的一些尖端科学技术，如自动化技术、激光技术、红外遥感技术、电子计算机以及空间技术等，都各有它所需要的特殊晶体材料，而且晶体材料本身的质量往往决定了这些技术的水平，要想使这些技术有所突破，首先要有优质的合乎这些技术要求的晶体材料，正因为如此，才促使晶体生长这门作为近代晶体学的一个重要组成部分的分支学科迅速发展，从而也使晶体生长中的工艺技术、物理化学、晶体结构缺陷与其性能间的联系以及整个晶体生长理论和有关的晶体品质的鉴定等方面都得到了很大的发展和提高，使得近代晶体学的内容更加丰富和充实．由此可见，发展近代晶体学是非常重要的．

近代晶体学是一门边缘科学，它与固体物理学、化学、矿物学、冶金学和近代分子生物学等学科的关系极为密切．

近代晶体学是固体物理学的基石，任何一个固体物理学的研究课题，不论它是晶态还是非晶态，都离不开近代晶体学的基础知识以及有关的材料、设备和样品等．

近代晶体学有些内容对化学的某些基本概念产生了根本性的影响，诸如，在离子晶体中，离子是实际存在的实体，并不是当物质进入水中后才形成为离子的，在离子晶体中，整个晶体算作是一个大分子，并不存在一个一个孤立的小分子．在化学中如果没有离子或原子的键长、键角和分子构型等基本数据的资料，可以想像，那就很难成其为完整无缺的化学．在现代化学中又新兴起了一门分支学科——固体化学，它主要研究固体物质的结构、点缺陷与物理性质之间的关系．它涉及到半导体、气敏半导体、色心晶体等材料，而固体化学的核心问题仍是近代晶体学．

近代晶体学是在继承了经典晶体学的科学成果基础上而发展起来的，而且两者不可分割，人们往往把在X射线衍射现象发现以前的晶体学称为经典晶体学，而把发现以后的晶体学称为近代晶体学．与此同时，由于近代晶体学的发展，又推动了矿物学的发展，如矿物学中天然矿物晶体的成因、矿物晶体的共晶成分与其分布、新发现的矿物晶体结构的测定等问题的解决，都紧密地离不开近代晶体学的发展．

冶金学的发展也离不开近代晶体学，金属与合金都是晶体，金属合金的相图，大多是利用X射线晶体学精确测定出来的．有些合金的结构是由电子浓度的规律来控制的，这些材料称为电子化合物，如铜与锌的合金，当组成相当于 CuZn 时，出现β相，这时电子与原子之比为 3:2；但当组成相当于 Cu_5Zn_8 时，出现γ相，这时电子与原子之比为 21:13．因此，这些化合物的组成用普通化学的原子价理论是无法解释清楚的．

近几十年来，由于物理学和化学向生物学领域不断渗透的结果，逐步地建立起了分子生物学，分子生物学以构成生命体系的物质为基础，以核酸盐、蛋白质、多糖和类酯等生物大分子作为它自己的研究对象．为了搞清楚生物大分子在生物体中的功能，首先就需要研究生物大分子的化学结构和晶体结构，这样也就必然联系到近代晶体学，最明显的就是表现在对生物大分子化合物晶体样品的培养及其晶体结构的测定，这些问题的最后解决都需要借助于近代晶体学才能办到．此外，为了揭开生命起源的秘密，必须将分子生物学与近代晶体学紧密地结合起来，才能求得对这个难题的逐步解决．

总之，近代晶体学所包括的内容及研究范围甚广，其中有晶体的对称理论、晶体（实际的和理想的）结构分析、晶体化学、晶体物理和晶体生长等重要组成部分．它不仅仅以研究天然晶体为对象，而更重要的已转向研究人工晶体．研究晶体组成、结构与物理性能间的联系、晶体的物理效应和晶体的完整性与物理性能间的关系以及新晶体材料的合成……等等．可以预期，近代晶体学在今后的

科学技术发展中将愈来愈显示出它的重要作用。

§1.3 晶体材料

晶体材料的状态分类，见前言中表 I.

研究晶体的性质或利用晶体制作具有特异功能的器件，首要的物质条件就是要有优质的单晶材料. 近几十年来，由于激光、红外、非线性光学和电子计算机等科学技术的飞速发展，对单晶材料的质量和品种均提出了日益众多越来越严格的要求，故使得晶体生长这门年轻的学科分支，在当代科学技术领域中显得十分活跃，而且发展极快. 目前，晶体生长在世界范围内还处在技艺阶段，晶体生长理论尚不足以指导生产实践. 但由于科学技术发展的需要，促使人们反复实验，用各种方法已生长出各种天然界不存在功能优异的单晶材料，并推动了晶体生长学科的发展.

一般所谓的晶体材料是泛指在尖端科学技术中有广泛用途的单晶材料，现已成为材料科学的一个重要组成部分，并日益发挥出愈来愈重要的作用. 若将单晶材料按其功能来划分，则可分为下述若干种.

(1) 半导体晶体　半导体晶体是从二十世纪五十年代逐渐发展起来的，首先得到应用的是锗 (Ge) 单晶，继而是硅 (Si) 单晶，研究的第二代是 III—V 族化合物，诸如砷化镓 (GaAs)、磷化镓 (GaP) 等单晶，今已发展到三元或多元化合物等半导体晶体材料. 但至今，各种规格的硅单晶仍是半导体器件的基础材料. 大规模集成电路所存在的主要问题仍是提高硅单晶的质量.

(2) 磁性单晶薄膜　电子计算机的功能，在很大程度上取决于存储系统所用的磁性单晶薄膜，这种单晶薄膜最理想的生长方法就是在非磁性单晶衬底上，外延生长稀土铁石榴石 ($Re_3Fe_5O_{12}$) 薄膜，其中 Re 是稀土元素，但在外延生长时，衬底与薄膜需要有相匹配的晶体点阵常数. 常用的衬底外延材料为钆镓石榴石 ($Gd_3Ga_5O_{12}$)等晶体.

（3）光学晶体　用光学晶体材料制做光学透镜、棱镜、偏光镜和观察窗口等，一般根据晶体透光波段的不同来选择使用。常用的几种光学晶体的透光波段，见表 1.1。

表1.1　常用的几种光学晶体的透光波段

晶　体	NaCl	KBr	LiF	氟金云母	水晶 (α-SiO_2)	宝石 (α-Al_2O_3)
透光波段（微米）	0.2—15	0.2—27	0.1—6.5	0.3—4.5	0.2—4.5	0.2—5.5
晶　体	ZnS	CaF_2	SrF_2	TeO_2	$CaWO_4$	$PbMoO_4$
透光波段（微米）	0.5—24	0.1—12	0.13—11	0.35—5.0	0.30—3.1	0.4—5.5

作透镜、棱镜用的晶体有：NaCl，KBr，LiF，α-SiO_2 或 SrF_2 等。作偏光镜用的晶体有：方解石 ($CaCO_3$)，$NaNO_3$，$NaNO_2$，TiO_2 或 $CaWO_4$ 等。作观察窗口用的晶体有：氟金云母、水晶 (α-SiO_2)、金红石 (TiO_2) 或钛酸锶 ($SrTiO_3$) 等。

（4）X射线分光晶体　分光晶体是X射线谱仪的心脏，在X射线光谱仪、电子探针仪和X射线荧光分析仪中都已得到广泛的应用。分光晶体的种类和质量对测定的灵敏度和分辨率有直接的影响。晶体的分光效应类似于光谱仪的光栅或棱镜。根据欲分析元素的特征X射线波长来选择适宜的分光晶体。常用的分光晶体可分为无机晶体和有机晶体两类，诸如氟化锂 (LiF)、水晶 (α-SiO_2)、磷酸二氢铵 ($NH_4H_2PO_4$)、邻苯二甲酸钾 ($C_8H_{10}O_4K$)、季戊四醇 ($C_5H_{12}O_4$) 以及皂膜晶体 $M(C_{18}H_{35}O_2)_2$（其中 M 为 Pb，Ba 等）等。

（5）激光晶体　激光晶体是激光的工作物质，从其组成来看，大致可分为两类：一类是在基质晶体中掺入激活离子，基质晶体的作用是为激活离子提供一个适宜的晶格场，使激活离子有可能产生激光。诸如：红宝石 (Cr-Al_2O_3)、掺钕钇铝石榴石 (Nd-$Y_3Al_5O_{12}$)、掺镝的氟化钙 (Dy-CaF_2) 等晶体。另一类是化学计量激

光晶体，其激活离子就是晶体本身的组成之一，这种晶体可用来制做高效率、低阈值、小功率的微型激光器．诸如：五磷酸钕(NdP_5O_{14})、四磷酸钕锂($LiNdP_4O_{12}$)、四硼酸铝钕($NdAl_3(BO_3)_4$)等晶体。

(6) 电光晶体　凡因外加电场而能使光的折射率发生变化的晶体，统称为电光晶体，这种晶体可用来制作电光调制器、参量振荡器等。

迄今为止，常用的电光晶体有：磷酸二氘钾(KD_2PO_4)、砷酸二氘铯(CsD_2AsO_4)、铌酸锂($LiNbO_3$)、钽酸锂($LiTaO_3$)、氯化亚铜($CuCl$)、铌酸锶钡($Ba_{0.75}Sr_{0.25}Nb_5O_{15}$)、铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)等.

(7) 声光晶体　光波和声波同时射到晶体上，在一定条件下，声波和光波之间相互作用，可用于控制光束，如光束的传播方向发生偏转、光束的强度和频率发生变化等，这些效应称为声光效应．利用晶体的声光效应可研制出声光器件，如声光偏转器、声光调Q开关、声表面波器件等，其中应用最为广泛的是声光偏转器，它可用于激光雷达的扫描、电视和大屏幕显示器的扫描、光子计算机光存储器及激光通信等方面．目前，应用较广的声光晶体有：钼酸铅($PbMoO_4$)、锗酸铋($Bi_{12}GeO_{20}$)、二氧化碲(TeO_2)、硫代砷酸铊(Tl_3AsS_4)等晶体。

(8) 非线性光学晶体　光与物质之间的非线性作用可以导致光波之间的非线性作用．当使用激光时，这种作用会更为显著，这种与光强有关的光学效应，称为非线性光学效应．晶体的非线性光学效应可产生激光倍频、和频和差频、光参量放大与振荡、多光子吸收和非线性光谱等，其中对晶体的倍频效应研究得最为详尽．当前应用最广泛的倍频晶体，诸如α碘酸锂(α-$LiIO_3$)、铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)、砷酸二氘铯(CsD_2AsO_4)、磷酸二氘钾(KD_2PO_4)、磷酸钛氧钾($KTiOPO_4$)、五硼酸钾($KB_5O_8\cdot 4H_2O$)、尿素[$(NH_2)_2CO$]和偏硼酸钡(β-BaB_2O_4)等．另外，近几年来，研究新型的有机非线性光学晶体已发展成为一个新的研究领域。

(9) 磁光晶体　晶体因外加磁场而使其折射率发生变化的现象，称为磁光效应．磁光晶体可用来制作磁光偏转器等．常用的磁光晶体有：EuX(X = O, S, Se, Te等)，其中以氧化铕 (EuO)晶体最为常用，还有偏铁酸钇 ($YFeO_3$) 晶体等．磁光晶体除了要求是透明的磁性体外，还要求晶体具有大的法拉第旋转角和适当的吸收系数等．

(10) 压电晶体　自从1890年居里发现水晶 (α-SiO_2) 晶体具有压电效应以来的近百年中，陆续查明的压电晶体已多达几百种，但真正有使用价值的却寥寥无几．有使用价值的压电晶体有：水晶 (α-SiO_2)、磷酸二氢铵 ($NH_4H_2PO_4$)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、钽酸锂 ($LiTaO_3$)、钛酸钡 ($BaTiO_3$)、磷酸铝 ($AlPO_4$) 等晶体．在这些压电晶体中，用量最大的是水晶，大多用来制作滤波器、谐振器、光偏转器和机电换能器以及观察窗口等．天然水晶的产量已不能满足应用需求，因此，大部分都采用人工水晶．目前，关于人工水晶及其器件的研制已在全世界范围内形成了一个完整的工业体系，并且，进行了批量的生产．

(11) 热释电晶体　热释电红外器件性能的好坏，主要取决于热释电晶体的品质．在已发现的热释电晶体中，当前使用最多的有：　硫酸三甘肽 [$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$] (简称TGS) 晶体生长系列、碲镉汞、铌酸锶钡 (SBN)、铌酸锂 (LN)、钽酸锂 (LT) 和亚硝酸钠 ($NaNO_2$) 等晶体．

(12) 铁电晶体　自从1921年发现酒石酸钾钠 ($KNaC_4H_4O_6$) 晶体具有铁电性质以来，已发现了上千种的铁电晶体，现仍在继续探索．从铁电晶体的化学成份上来看，较多地集中在酒石酸盐、磷酸盐、砷酸盐、硫酸盐、钨酸盐、钼酸盐以及复合氧化物等晶体．

实验证明，一些性能优异的压电晶体、热释电晶体和非线性光学晶体都是铁电晶体，因而研究铁电晶体不仅具有理论意义，而且在应用上也将会取得显著的经济效益．

(13) 闪烁晶体　在原子能工业上，闪烁晶体是一种用来制造探测放射性的闪烁计数器的材料，要求这种材料具有晶体均匀性

高，应力小和一定的尺寸大小等．最常用的闪烁晶体有：掺铊的碘化钠［NaI(Tl)］、掺铊的碘化钾［KI(Tl)］、氟化钡（BaF_2）、钨酸锌（$ZnWO_4$）晶体等．

（14）*硬质晶体* 硬质晶体包括金刚石（C）、立方氮化硼（BN）、宝石（α-Al_2O_3）等，其中用途最多、用量最大的硬质晶体为金刚石．天然金刚石储藏量不多，而且开采金刚石矿床的工作又十分困难，因此，当前工业上使用的金刚石大多是靠人工合成的．金刚石是自然界中已知硬度最高的物质，它具有优异的力学、热学、光学和电学性质．它是发展现代工业的一种重要的工具材料，同时它又是高温半导体．关于金刚石的生成机理、生产工艺、性能以及应用等至今仍然是高压物理学中重要的研究课题．

（15）*绝缘晶体* 绝缘晶体主要有云母、白宝石（α-Al_2O_3）和镁橄榄石（Mg_2SiO_4）等晶体，其中以云母用途为最广．云母是层状硅酸盐中的一族矿物的总称．云母有天然云母和人工合成云母之分．天然云母的种类繁多，但在工业上可作为电气绝缘材料用的主要是白云母［$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$］和金云母［$KMg_3\cdot(AlSi_3O_{10})(OH)_2$］．人工合成云母大多是指氟金云母［$KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$］，因这种云母不含有结晶水，使用温度可高达1100℃左右，它耐强酸、强碱的腐蚀，化学稳定性好，高频介质损耗低．云母是无线电、电机和航空等现代工业的重要绝缘材料．

（16）*色心晶体* 色心晶体是色心激光器的激活介质，色心激光器的物理基础在于晶体中存在着色心．色心是晶体中点缺陷的一种，为使晶体产生色心，可以人为地在晶体中附加着色剂，即引入化学杂质及过量的金属离子；也可以通过利用X射线、γ射线辐照晶体以及用中子、电子轰击晶体等方法来实现．当前所使用的色心晶体，多数是着色的碱卤化物MX晶体（$M=Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$，$X=F, Cl, Br, I$）．

（17）*液晶* 液晶的发现已有近百年的历史．但自二十世纪七十年代起，由于发现了液晶的一系列物理效应（如电光、热光等效应），才引起人们对它的注意．当前，对液晶的应用主要是用它来

作为数字或图象的显示。利用液晶显示具有很多优点，这些优点主要是：彩色显示、对比度清晰、分辨率高、阈值电压低、电光响应速度快(约 0.1 秒左右)和良好的热稳定性等。液晶对声、电、磁、热等能呈现出各种特殊性能，因此在不少领域中已展示出它光明的应用前景，尤其是近几年来正向着更高级的使用阶段发展，如大屏幕彩色显示、大规模数字显示和活动图象显示等。

(18) *敏感晶体* 利用晶体的敏感效应，诸如：压敏、热敏、光敏、气敏、湿敏、磁敏、力敏、放射线敏等，可研制出各种不同用途的敏感器。敏感器是一种能部分代替人的视觉、听觉、触觉、温觉和味觉等的功能器件。所用的敏感晶体可以是单晶（如半导体 Si，CdS 等)、多晶烧结体(如 MgC_2O_4-TiO_2，SnO_2 等)和微晶薄膜（如 SnO_2，ZnO 等)等。

(19) *多功能晶体* 如果同一种晶体具有多种功能效应，那么这种晶体就可能有多方面的应用。目前发现具有这种多功能效应的晶体就有许多种，如四硼酸铝钕 [$NdAl(BO_3)_4$] 晶体，它既是激光工作物质，又是电光、声光和非线性光学晶体。自激活自倍频复合功能晶体 $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$，它既可在同一块晶体上实现受激发射，同时又能直接将基波进行自倍频。铁电晶体一定是热释电晶体，其中 TGS 晶体系列为其典型的代表。砷化镓（GaAs）晶体既是半导体材料，又是红外晶体。磷酸二氢钾（KDP）型晶体原来大多用作压电材料，但现在已用作电光与倍频材料。铌酸锂(LN)、钽酸锂 (LT) 晶体不仅是很好的压电材料，而且还具有热释电、倍频等多方面的用途。今后有可能利用晶体的多功能性质来发展多种用途的晶体器件，这样便可使设备简单化与小型化，而且使用起来会更为经济和更为方便。因此，有关这方面的研究工作有待于大力提倡与发展，因为这是一项具有开发性质的研究课题。

除了以上所列举的各种类型的晶体材料以外，尚有不少类型，如光存储晶体、热光晶体、光色晶体、超导体晶体、快离子导体晶体以及各种混晶固溶晶体(二相单晶，晶体性能随其成分而变化)等等晶体材料，在此就不再赘叙，对这些材料感兴趣的读者，请参阅

有关文献和书籍等。

当前，晶体材料正向着难以生长的多元复合化合物、成分多变的固溶体以及有机化合物晶体等方面发展。毫无疑问，欲生长出相变复杂的优质完整晶体，其难度将会更大的。

参考文献

[1] 陆学善，晶体学与四个现代化，物理，**8**(1)，1—8(1979).

[2] F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, **25** 19(1958).

[3] 阿部惇、新田恒治，敏感器件，电子材料(日)，**21**(4)，73—77(1982).
郭秀芬译，敏感器件，压电与声光，**4**，84—89(1983).

[4] 南京大学地质系矿物岩石教研组编，结晶学(上、下册)，人民教育出版社(1981).

[5] 张克从、张乐潓主编，晶体生长，科学出版社 (1981).

第二章 晶体点阵

晶体结构最突出的特点是其结构基元（原子、离子、分子或络合离子）在晶体所占有的空间中作周期性的排列，构成了晶体点阵结构图案．点阵总是由为数无限和周围相同点组成．晶体点阵与其倒易点阵两者相互联系、相互制约，它们都是研究晶体结构不可缺少的重要概念与手段．

§2.1 图案与点阵

自从利用X射线研究晶体结构以来，已经具体地揭示了晶体内部结构基元（motif）总是按一定的周期性排列，并形成各种各样的三维空间对称图案．对晶体结构基元排列周期性的描述是将每一个结构基元抽象地看成一个相应的几何点，而不考虑它的实际物质内容，因此可以把晶体结构抽象成一组无限多个作周期性排列的几何点，这种几何点的总体称为点阵（lattice），而将点阵中的每个几何点称为阵点．点阵中联接任意两个阵点的矢量进行平移后，均能使点阵复原．因此，点阵中的每一个阵点都具有相同的几何环境，整个点阵对应着一个无限的对称图案．

2.1.1 一维图案与直线点阵

一维对称图案的结构基元周期性地排列在一个方向上，如图2.1所示．

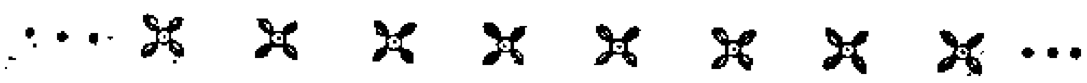


图 2.1 一维对称图案．

将一维对称图案中每一个结构基元的等同位置抽象成一个几何点，可形成一个直线点阵，如图 2.2 所示。



图 2.2 直线点阵.

在直线点阵中，取任一阵点作为原点 O，A 为相邻的阵点，则矢量 $\mathbf{a} = \overrightarrow{OA}$，称为初基矢量(基矢). 直线点阵中任何两阵点的平移矢量称为矢径，均可表示为

$$\mathbf{T}_p = p\mathbf{a}, \tag{2.1}$$

式中 $p = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \cdots\cdots$,

矢径 $\mathbf{T}_p$ 完整而概括地描述了一维对称图案结构基元排列的周期性.

2.1.2 二维图案与平面点阵

图 2.3 示出二维对称图案的一部分，其结构基元在平面上作周期性的排列.

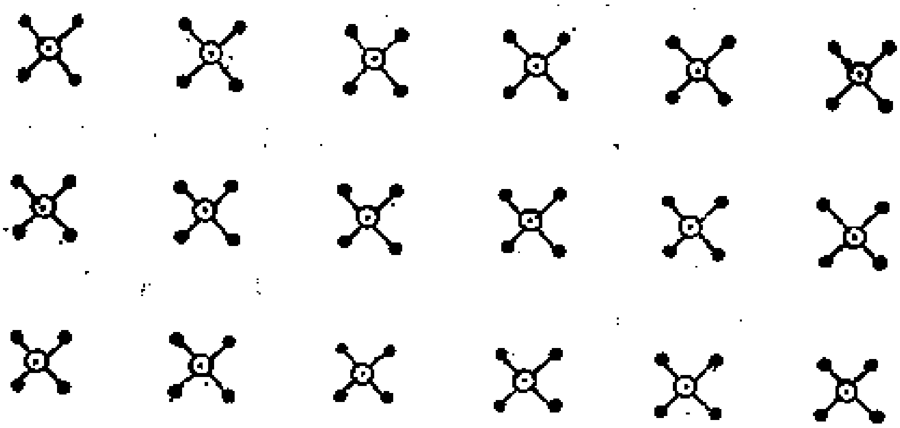


图 2.3 二维对称图案.

同样，若把二维对称图案中的每一个结构基元的等同位置抽象成一个几何点，这样可以把二维对称图案抽象成为平面点阵.

平面点阵可分解为一系列平行的点阵直线，在每一组平行的点阵直线中，其间距 (d_i) 相等. 平面点阵也可划分为无限个相互连接的平行四边形(网格)，而任何阵点周围的几何环境均完全相同.

在平面点阵中，取任一阵点作为原点 O，连接相邻的两个阵点作矢量对，分两种情况，由初基矢量对所围成的平行四边形称为初基单胞；由非初基矢量对所围的平行四边形称为非初基单胞，在非初基单胞中至少包含两个阵点，如图 2.4 所示.

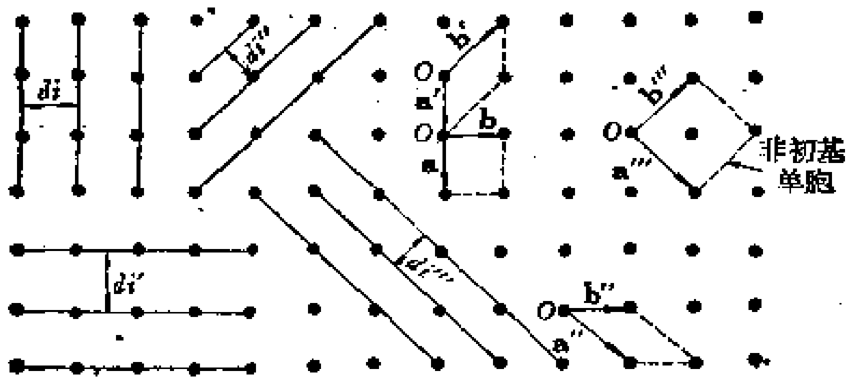


图 2.4 平面点阵.

初基单胞具有下列性质:

(1) 当初基单胞以每一个阵点为原点，作周期性重复时，可以完全覆盖整个点阵面积.

(2) 不管所选的基矢如何，不同的初基单胞的面积均相等.

(3) 每一个初基单胞均只包含一个阵点，而非初基单胞包含两个或两个以上的阵点.

在平面点阵中，任何阵点的矢径可表示为

$$\mathbf{T}_{pq} = p\,\mathbf{a} + q\,\mathbf{b} \tag{2.2}$$

式中 $p, q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \cdots\cdots$，$\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 为基矢.

$\mathbf{T}_{pq}$ 完整而概括地描述了二维对称图案结构基元排列的周期性.

平面点阵仅只具有五种不同的排列类型，如图 2.5 所示.

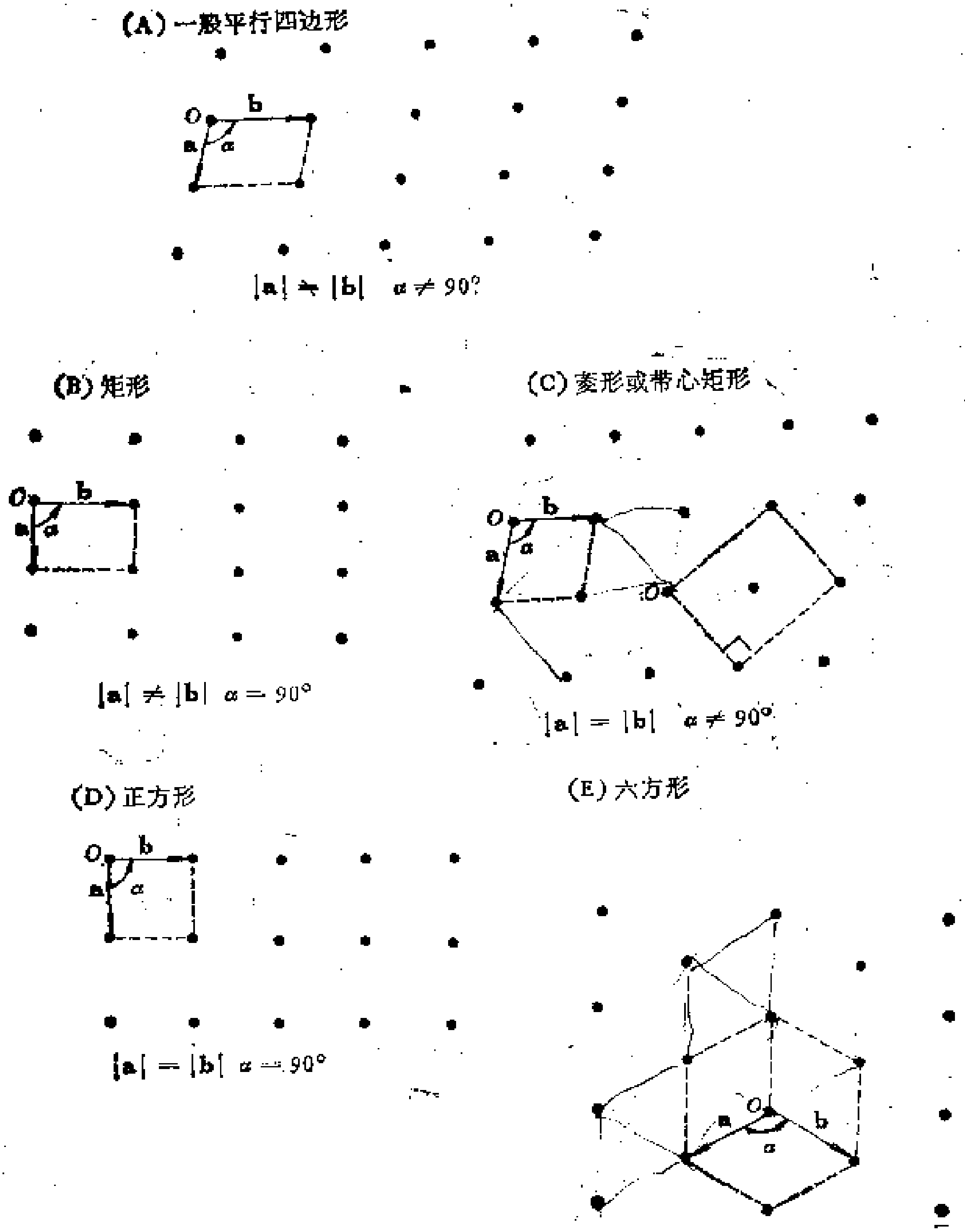


图 2.5 平面点阵的类型.

2.1.3 晶体结构与空间点阵

晶体结构是一个三维对称图案，而空间点阵就是从晶体结构

中抽象出来的无限大的几何图象，它概括而完整地描述了晶体结构基元空间分布的周期性，而非晶体的内部结构都不具有这种几何图象. 晶体结构与晶体点阵是两个不同的概念，晶体结构可示意为

点阵＋结构基元→晶体结构.

如果晶体是由完全相同的一种原子所组成，则原子与点阵的阵点重合，这种点阵就是晶格，这种格子称为布喇菲格子. 若晶体结构基元不是由一种原子构成，而是由一种以上的多种原子构成时，则在每个结构基元中相同原子都可以构成相应的点阵. 晶体结构是具有具体物质内容的空间点阵结构. 每种晶体都有它特有的结构，但不同种类的晶体(具有不同结构基元)可以具有同种类型的空间点阵型式. 如氯化钠 (NaCl)(如图 2.6 所示)与氯化钾 (KCl)、氯化锂 (LiCl) 等虽属于不同的晶体，但它们晶体结构的空间点阵型式却是相同的.

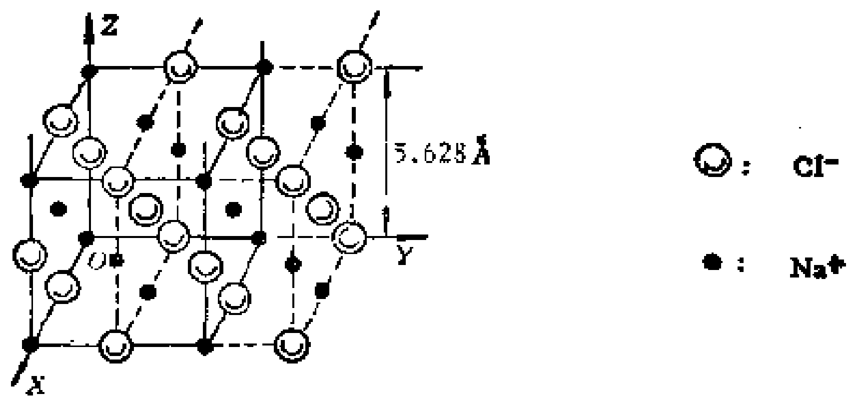


图 2.6 氯化钠晶体结构.

氯化钠晶体是由 Na^+ 和 Cl^- 按一定的几何规律排列成的. 每一个 Na^+ 周围均有 6 个 Cl^-，同时每一个 Cl^- 周围均有 6 个 Na^+，这样，每一个 Na^+ 或每一个 Cl^- 的物质环境与几何环境都是相同的，而同类离子的最小重复周期距离均为 5.628 Å. 如果在图 2.6 中换上另一个标度，那就可以用它来代表氯化钾 (KCl)、氯化锂 (LiCl) 等晶体结构. 由此可见，这些晶体的空间点阵型式是完全相同的，如图 2.7 所示.

在空间点阵中，任取不在同一平面上的四个相邻的阵点，标记为 O, A, B, C，这四个阵点可确定三个方向的基矢

$\overrightarrow{OA}=\mathbf{a}$, $\overrightarrow{OB}=\mathbf{b}$, $\overrightarrow{OC}=\mathbf{c}$,

见图 2.7. 用这三个基矢可规划出一个体积最小的平行六面体，在其 8 个顶点上各有一个阵点，而每一个阵点为 8 个相同的平行六面体所共有，因此，对于每一个这样的平行六面体而言，只包含一个阵点. 这种平行六面体称为初基单胞. 用这样的初基单胞在三个方向作周期性重复，就可形成整个空间点阵.

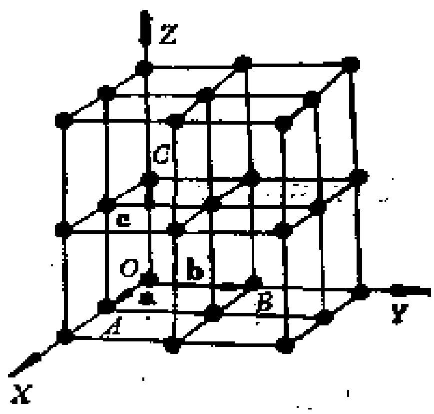


图 2.7 NaCl 晶体结构型的空间点阵型式.

如果从空间点阵中选出任一阵点作为坐标原点，则其任何阵点的矢径均可表示为

$$\mathbf{T}_{p,q,r}=p\,\mathbf{a}+q\,\mathbf{b}+r\,\mathbf{c} \tag{2.3}$$

式中 $p, q, r=0, \pm1, \pm2, \pm3\cdots\cdots$. $\mathbf{T}_{p,q,r}$ 完整地概括了晶体结构基元排列的周期性.

在空间点阵中，可以划分出无限多个阵点直线族，在每一个阵点直线族中的阵点直线均为相互平行，而且重复周期相同. 阵点直线在晶体结构中为晶列，在晶体外形上可表现为晶棱. 空间点阵中也可以划分成无限多个阵点平面族，阵点平面族中的阵点平面互相平行. 阵点平面族有两个重要特征，一个是空间方向，阵点平面的法线方向就可以代表该阵点平面族的方向；另一个是阵点平面族中相邻平面间距相等. 关于这两个特征详见 § 2.4. 阵点平面在晶体结构中称为面网，表现在晶体外形上称为晶面.

X 射线结构分析的结果完全肯定了晶体均具有空间点阵式的结构，但同时也应指出，在实际晶体中，理想完整的点阵式的结构是不存在的，只能得到近似的空间点阵式的结构，因为热运动和晶体的各种结构缺陷造成了实际晶体结构与理想结构的偏差.

§2.2 方向指数

2.2.1 平面点阵的阵点直线方向指数

考虑在平面点阵中（见图 2.8），A方向由于它的末端不终止于阵点上，因此，$\overrightarrow{OA}$ 不是平面点阵的平移矢量．若使其延长终止于阵点 R，这时 $\overrightarrow{OR}$ 变为点阵的平移矢量(矢径)，即

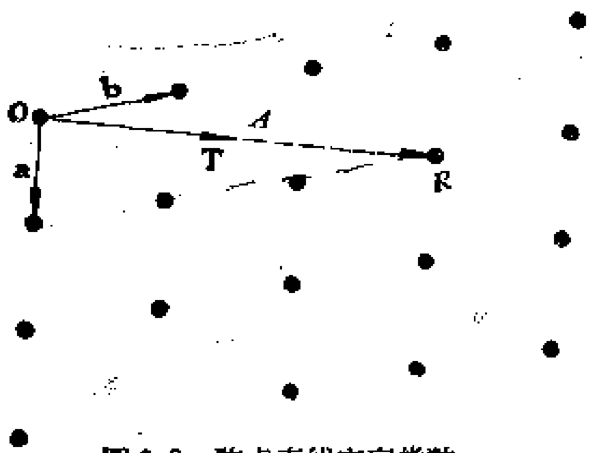


图 2.8 阵点直线方向指数．

$$\mathbf{T}=\mathbf{a}+3\mathbf{b}.$$

于是，平移矢量 $\mathbf{T}$ 的方向指数可表示为 [13]．如果箭头 A 恰恰向相反方向延长，这时

$$\mathbf{T}=-\mathbf{a}-3\mathbf{b},$$

于是 $\mathbf{T}$ 的方向指数可表示为 $[\bar{1}\bar{3}]$．对于平面点阵的阵点直线

$$\mathbf{T}_{pq}=p\,\mathbf{a}+q\,\mathbf{b}$$

的方向指数可定义为

$$p:q=[pq],$$

但必须注意以下三点：

(1) 在方向指数 $[pq]$ 中，$p:q$ 限于两个互质整数比．

(2) $[pq]=p:q=\bar{p}:\bar{q}=[\bar{p}\bar{q}]$.

(3) 在平面点阵中，与 $\mathbf{T}_{pq}$ 平行的任何阵点直线方向指数均为 $[pq]$．

$[pq]$ 的求法有如下两种：

(1) 引出平面点阵中通过坐标原点的阵点直线 T，写出 T 上任一阵点的坐标，以其数值简化成两个互质整数之比，即可得到．

(2) 写出平面点阵中任一阵点直线上的任意两个阵点的坐标，如 $[(x_1y_1)]$ 和 $[(x_2x_2)]$，将 $(x_1-x_2):(y_1-y_2)$ 简化为两个

互质整数之比，即可得到。

在平面点阵中，阵点直线等效方向的数目与其点阵的对称性有关，对称性越高，其等效方向的数目也越多。

(a) 一般的平行四边形点阵（如图 2.9 所示） 在一般的平行四边形点阵中，所有的阵点均为对称中心，因此在图 2.9 中，A 方向与 B 方向是互为等效的，即：A 方向 [11] = B 方向 $[\bar{1}\bar{1}]$。在一般情况下，方向指数可写作 $[pq] = [\bar{p}\bar{q}]$。

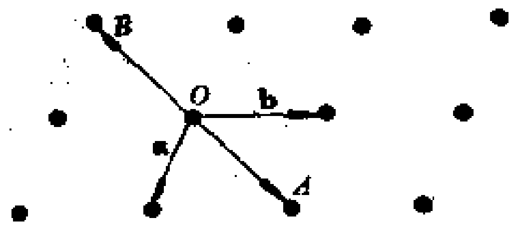


图 2.9 一般平行四边形点阵。

(b) 矩形点阵（如图 2.10 所示） 在矩形点阵中，存在有一组相互正交的对称面 σ_1，σ_2。A 方向 [12] 通过一组对称面反映或通过一对称中心的反伸与一对称面的反映，均可得出如图 2.10 中标明的四个等效方向，即

$$[12] = [\bar{1}\bar{2}] = [\bar{1}2] = [1\bar{2}].$$

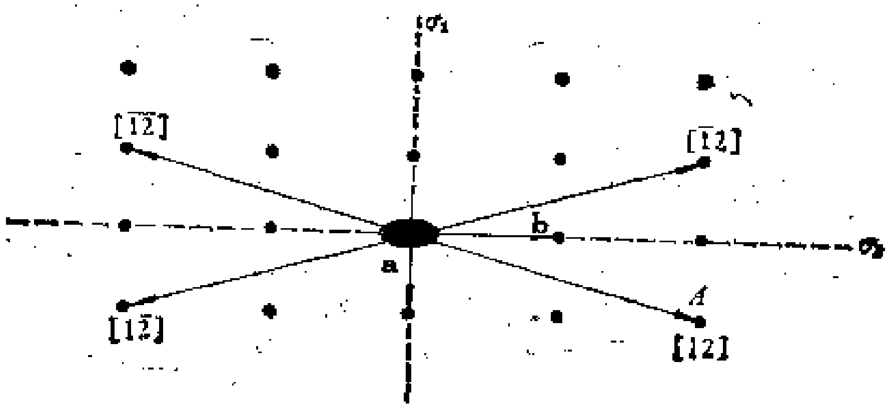


图 2.10 矩形点阵。

在一般情况下，矩形点阵的阵点直线的等效方向指数可表示为

$$[pq] = [\bar{p}\bar{q}] = [\bar{p}q] = [p\bar{q}].$$

(c) 正方形点阵（如图 2.11 所示） 在正方形点阵中，存在着两组互成正交的对称面，即 (σ_1, σ_2)，(σ_1', σ_2') 和四次对称轴。在

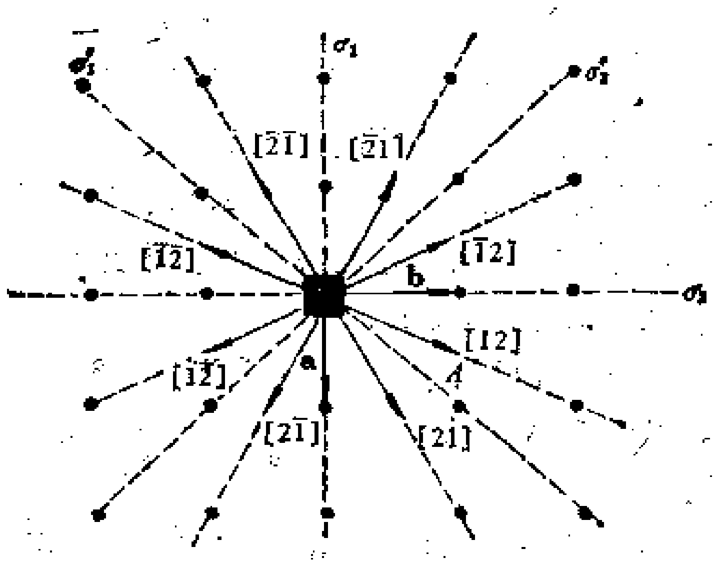


图 2.11 正方形点阵.

图 2.11 中，A方向 [12] 通过两组正交对称面的反映或通过一组正交对称面的反映和四次对称轴的旋转操作，可产生八个等效方向

$$[12]=[\bar{1}\bar{2}]=[\bar{1}2]=[1\bar{2}]=[21]=[\bar{2}\bar{1}]=[\bar{2}1]$$
$$=[2\bar{1}]\equiv\langle 12\rangle_{正方}.$$

在一般情况下，正方形点阵的阵点直线等效方向指数可写为

$$[pq]=[\bar{p}\bar{q}]=[\bar{p}q]=[p\bar{q}]=[qp]=[\bar{q}\bar{p}]=[\bar{q}p]$$
$$=[q\bar{p}]\equiv\langle pq\rangle_{正方}.$$

(d) 六方形点阵(如图 2.12 所示) 在图 2.12 中，方向 A[13]

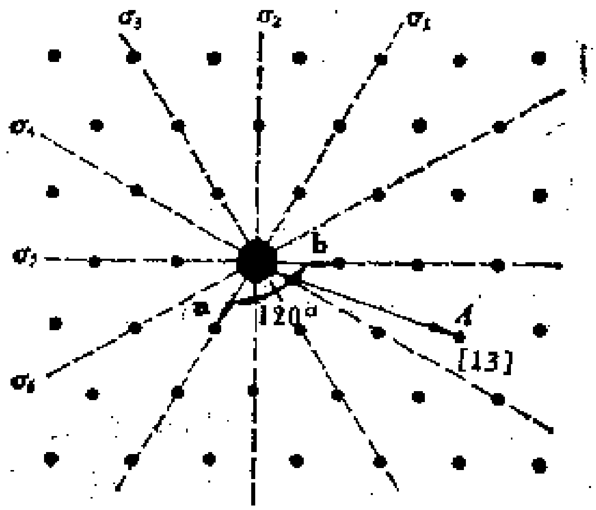


图 2.12 六方形点阵.

通过六次对称轴的旋转和六个对称面的反映操作，可产生十二个等效方向

$$[13]=[\bar{1}\bar{3}]=[23]=[\bar{2}\bar{3}]=[32]=[\bar{3}\bar{2}]=[31]=[\bar{3}\bar{1}]$$
$$=[2\bar{1}]=[\bar{2}1]=[1\bar{2}]=[\bar{1}2],$$

然而其方向符号没有显示出它们之间的等效性。

2.2.2 空间点阵的阵点直线方向指数

空间点阵的矢径可表示为

$$\mathbf{T}_{pqr}=p\mathbf{a}+q\mathbf{b}+r\mathbf{c},$$

式中 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 为空间点阵的基矢，p, q, r 为阵点 $[(p, q, r)]$ 在 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 三坐标轴上的分量，均为有理数。若把这三个有理数简化成三个互质的整数 u, v, w，使其 $u:v:w=p:q:r$，这样，$[uvw]$ 就是阵点直线的方向指数。

决定阵点直线的方向指数 $[uvw]$ 的方法有如下两种：

(1) 把欲决定方向指数的阵点直线平移，使之通过坐标原点。求得阵点直线上任一点的坐标分量 p, q, r，再将 p, q, r 简化成三个互质整数 $u:v:w$，即求得 $[uvw]$ 方向指数。

(2) 在欲决定方向指数的阵点直线上，取任意两个阵点坐标，如 $[(p_1q_1r_1)]$ 和 $[(p_2q_2r_2)]$，将 $(p_1-p_2):(q_1-q_2):(r_1-r_2)$ 简化为三个互质整数的连比，即得。

但对于 $[uvw]$ 应注意如下两点：

(1) $[uvw]=u:v:w=\bar{u}:\bar{v}:\bar{w}=[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$。

(2) 在晶体结构及其对称图形中，一组相互平行的阵点直线的方向指数相同，均可用 $[uvw]$ 表示。

空间点阵的等效阵点直线的数目与其点阵的对称性有关，对称性愈高，其等效阵点直线的数目也就愈多。下面列举两方面的实例进行说明。

(a) 单斜空间点阵　若平行四边形平面点阵均一的堆积过程是上一层的阵点直接地在下一层阵点之上，这样的堆积可形成单斜空间点阵，保存有二次对称轴。初基单斜空间点阵单胞的形状

如图 2.13 所示。

平行四边形点阵中的每一阵点均为对称中心，因此，$[uv]=[\bar{u}\bar{v}]$，但穿过此点阵的竖直平面是平面矩形点阵，因而有

$$vw=\bar{v}\bar{w}=\bar{v}w=v\bar{w},$$

$$uw=\bar{u}\bar{w}=\bar{u}w=u\bar{w},$$

故

$$[uvw]=[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]=[uv\bar{w}]$$

$$=[\bar{u}\bar{v}w]=\langle uvw\rangle_{单斜},$$

并以 $\langle uvw\rangle_{单斜}$ 代表这四个等效方向。

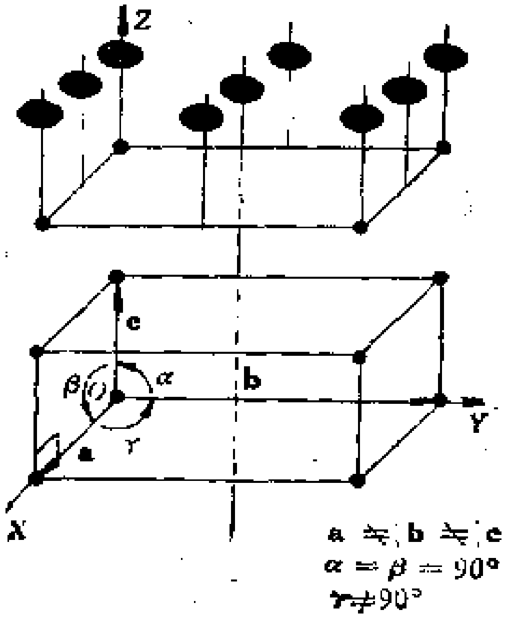


图 2.13 单斜空间点阵.

(b) 正方空间点阵 正方空间点阵可视为由阵点对阵点的正方形平面点阵堆积而成，保存有四次对称轴，但层与层间的间距不等于正方形边的长度。初基正方空间点阵单胞的形状，如图 2.14 所示。

对于由阵点对阵点的正方形点阵堆积而组成的正方空间点阵而言，有

$$[uv]=[\bar{u}\bar{v}]=[u\bar{v}]$$

$$=[\bar{u}v]=[vu]$$

$$=[\bar{v}\bar{u}]=[\bar{v}u]=[v\bar{u}],$$

即在此指数中正、负符号与位置均是可变的。

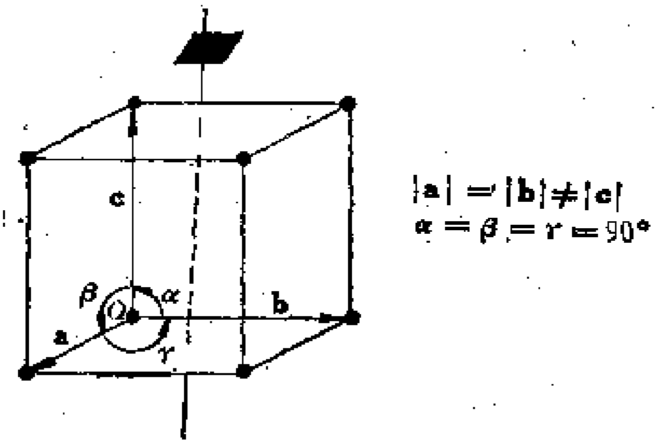


图 2.14 正方空间点阵初基单胞形状.

但在保证垂直于正方形点阵的平面点阵为矩形的条件下，仅 v（或 u）和 w 的正、负符号是可变的。因而有

$$[vw]=[\bar{v}\bar{w}]=[v\bar{w}]=[\bar{v}w]$$

和

$$[uw] = [\bar{u}\bar{w}] = [u\bar{w}] = [\bar{u}w].$$

由上述这些指数相组合时，对于正方空间点阵方向指数而言，在三个指数的正、负符号和位置的变换中，仅限制 w 指数必须出现在第三个位置上，因而 $[uvw]=[\bar{u}\bar{v}w]=[\bar{u}vw]=[u\bar{v}w]$ 和同 $\bar{w}$ 重复；$[vuw]=[\bar{v}\bar{u}w]=[\bar{v}uw]=[v\bar{u}w]$ 和同 $\bar{w}$ 重复。最后共得 16 个等效方向，并用 $\langle uvw\rangle_{正方}$ 表示。

当 $[uvw]$ 指数中有两个指数为零时，$\langle 100\rangle_{正方}$ 类型减少到 4 个等效方向，即

$$[100]=[\bar{1}00]=[010]=[0\bar{1}0].$$

对于 $\langle 111\rangle_{正方}$ 类型指数，只有 8 个等效方向

$$[111]=[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]=[\bar{1}\bar{1}1]=[11\bar{1}]=[\bar{1}11]=[1\bar{1}\bar{1}]=[\bar{1}1\bar{1}]=[1\bar{1}1].$$

对于六方和三方空间点阵，为了适应其对称特点，阵点直线的方向指数可采用四轴坐标系，其相应的四指数用 $[uvtw]$ 表示。指数 u，v，t，w 依次地分别对应于 **a** 轴、**b** 轴、**d** 轴和 **c** 轴，如图 2.15 所示。

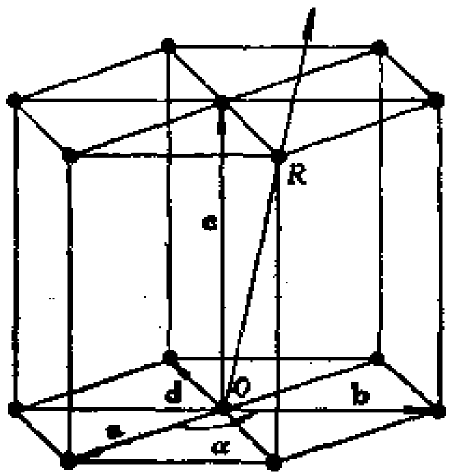


图 2.15　底心六方空间点阵四轴坐标系.

a 轴、**b** 轴和 **d** 轴在同一个水平面内，而 **c** 轴则垂直于此水平面，其四轴坐标原点为 O。

u，v，t 和 w 的比值则应等于

$$u:v:t:w=\frac{x_1}{a}:\frac{x_2}{b}:\frac{x_3}{d}:\frac{z}{c},$$

式中 x_1，x_2，x_3 和 z 为通过坐标原点的阵点直线方向上任一阵点 R 的坐标距，与此同时，还规定了

$$x_1+x_2+x_3=0,$$

由此即可得出确定的坐标距，从而得出阵点直线的四个方向指数。可以证明，在 $[uvtw]$ 中的前三个指数 u，v，t 之代数和等于零，即

$$u+v+t=0.$$

§2.3 有理指数定律和阵点平面指数

2.3.1 有理指数定律

有理指数定律是在晶体结构理论未创立之前，在十八世纪末，由法国晶体学家赫羽依（R. J. Haüy）无限劈裂方解石成

$$\alpha = 101°55'$$

角的菱面体的启示下而发现的。

结晶多面体上的两个晶面 Q_1，Q_2 在 X，Y，Z 三个坐标轴上的截距分别为 OA_1 与 OA_2，OB_1 与 OB_2，OC_1 与 OC_2，其对应二者的比值的连比可简化为三个互质的简单整数之连比(见图2.16)，即

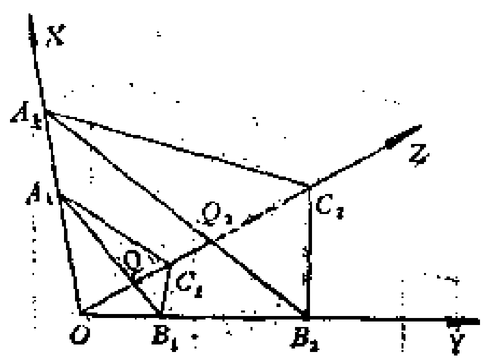


图 2.16 有理指数定律的说明.

$$\frac{OA_1}{OA_2}:\frac{OB_1}{OB_2}:\frac{OC_1}{OC_2}=h:k:l$$

$$=(hkl). \qquad (2.4)$$

当时这一定律还不能从理论上得到证明，仅是一个经验性定律，因此称它为有理指数定律，这个定律在晶体学中是极其基本的，后来才为晶体学的点阵结构理论所证实。有理指数定律的基本内容可阐明如下：

把相交于一点的三个晶棱作为坐标轴，以作为单位面的晶面在此三个坐标轴上的截距为长度的度量单位，这样晶体的任何晶面在此三个坐标轴上的截距倒数之比可简化为一简单的互质整数之连比。

2.3.2 阵点平面指数

阵点平面指数 (hkl)，首先为密勒（W. H. Miller）在 1839 年所引用，因此后称为密勒指数。

有了有理指数定律所提供的理沦根据，那么，当晶体选取适当

的坐标轴系后，就可标定阵点平面或晶面指数。

标定阵点平面指数的步骤为

(1) 选择不在同一阵点平面内的三个坐标轴 X, Y, Z，相应的轴单位分别为 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$，使欲求指数的阵点平面与三个坐标轴相交。

(2) 测量阵点平面与坐标轴的交点到坐标轴原点的距离，即求得 $p\mathbf{a}$, $q\mathbf{b}$, 和 $r\mathbf{c}$，p, q, r 称为标轴系数。

(3) 取阵点平面在三个坐标轴的标轴系数的倒数，并乘以适当因子，使其换算到三个简单互质整数之连比，即可求得该阵点平面指数 (hkl)。

立方初基单胞常出现的一些重要阵点平面，如图 2.17 所示；

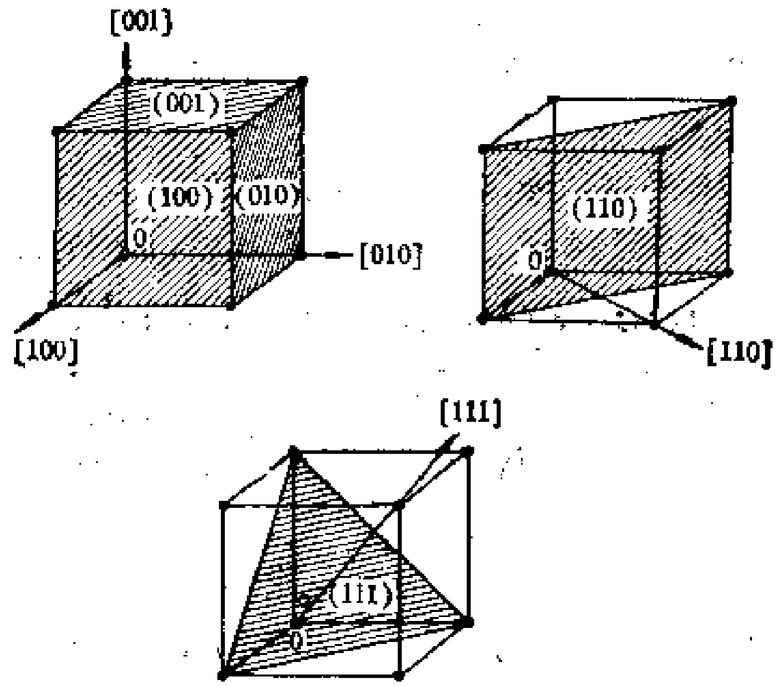


图 2.17 立方初基单胞的阵点平面指数.

但对阵点平面族（彼此相互平行的阵点平面）的平面指数 (hkl)，应说明如下四点：

(1) $(hkl) = h:k:l = \bar{h}:\bar{k}:\bar{l} = (\bar{h}\bar{k}\bar{l})$.

(2) 当阵点平面平行于 X 轴时，其截距为无穷大个 $\mathbf{a}$，这时，

$$(hkl) = \frac{1}{\infty} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = 0:k:l = (0kl).$$

同样可以得出：$(h0l)$，$(hk0)$，$(00l)$，$(0k0)$和$(h00)$ 等点阵平面指数。

(3) 在晶体结构中，凡属于同一阵点平面族的平面指数相同，皆为(hkl)。

(4) 晶体外形的晶面的平面指数，称为晶面指数(符号)或密勒指数。但位于原点异侧的二平行晶面，应以不同的指数表示，因此规定

$$(hkl) \neq (\bar{h}\bar{k}\bar{l}).$$

2.3.3 三方及六方晶体的四轴坐标系平面指数

对于三方或六方晶体，为了适应其对称配置，常选用四个坐标轴系来标定平面指数。在这种定向中，三次对称轴或六次对称轴作为 **c** 轴，而其它三个坐标轴 **a** 轴、**b** 轴和 **d** 轴在同一个水平面内(见图 2.15)。

在四轴坐标系中，阵点平面指数为$(hkil)$。指数 h，k，i 和 l 依次地分别对应于 **a** 轴、**b** 轴、**d** 轴和 **c** 轴，它们的比值应等于

$$h:k:i:l = (hkil) = \frac{1}{p}:\frac{1}{q}:\frac{1}{s}:\frac{1}{r}, \tag{2.5}$$

式中 p，q，s，r 为该阵点平面(或晶面)的标轴系数。

平面指数$(hkil)$可由该阵点平面在 **a**，**b**，**d** 和 **c** 轴上的标轴系数之倒数的连比求得。

由于 **a**，**b** 和 **d** 三个坐标轴在同一水平面内，同样地用初等几何学方法不难证明，在 h，k 和 i 三个指数间存在着如下关系：

$$h+k+i=0$$

或

$$i=-(h+k). \tag{2.6}$$

因此，在 h，k 和 i 这三个指数中，只有两个数是独立的，即在 h，k，i 和 l 四个指数中只有三个数是独立的，这表明在三方及六方晶体的四轴坐标系的效用等于三轴坐标系(定向)的效用。

三方和六方晶体的四轴坐标系标定阵点直线或阵点平面的指

数的优越性，在于可以消除三轴坐标系标定阵点直线或阵点平面指数的不规律性。图 2.18(A) 和 (B) 分别表示在三轴坐标系和四轴坐标系中水平坐标面上，六方柱的六个阵点平面(晶面)和三个

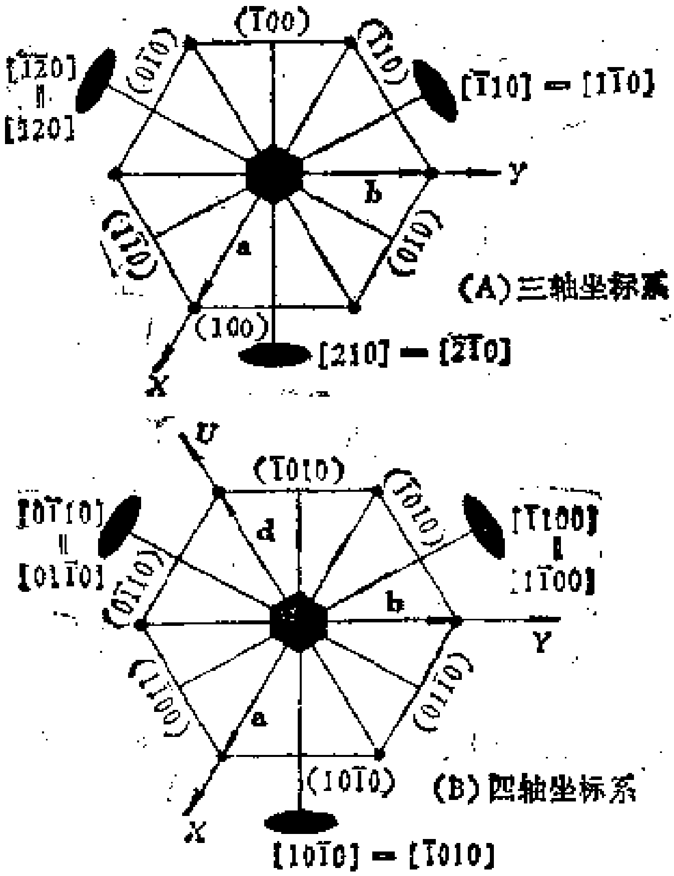


图 2.18　三方和六方晶体的阵点直线和阵点平面指数.

表 2.1　三轴与四轴坐标系标定晶面，晶棱符号的比较

四轴坐标系	三轴坐标系
$(10\bar{1}0)$	(100)
$(01\bar{1}0)$	(010)
$(\bar{1}100)$	$(\bar{1}10)$
$(\bar{1}010)$	$(\bar{1}00)$
$(0\bar{1}10)$	$(0\bar{1}0)$
$(1\bar{1}00)$	$(1\bar{1}0)$
$[10\bar{1}0]$	$[210]$
$[\bar{1}100]$	$[\bar{1}10]$
$[0\bar{1}10]$	$[\bar{1}20]$

二次对称轴.

通过图 2.18(A) 与 (B) 的相比可看出，在四轴坐标系中，同样的六个晶面和三个二次对称轴的指数都规律化了. 在四个指数中，它们均由两个 1 和两个 0 组成，除第四个指数数字皆为 0 外，其余三个指数数字按其对称规律而改变其位置及正负符号见表 2.1.

2.3.4 晶带

晶带的概念最初是从晶体外形上引出的，两个晶面相交为一晶棱，数个(三个以上)晶面相交的棱彼此平行时，则谓此数个晶面构成的一晶带. 一般可通过坐标原点引出一条直线平行于该晶棱方向，此直线称为该晶带的晶带轴. 对于一固定晶带显然只可能引出一个晶带轴，晶带轴的方向足以表示晶带中各晶面在晶体上分布的特征. 因此，常以晶带轴作为晶带的标志，而晶带轴指数就被用来表示晶带的指数. 例如，立方体有三个晶带，而晶带轴指数分别为

$$[100] = \mathbf{a} \text{ 轴方向},$$
$$[010] = \mathbf{b} \text{ 轴方向},$$
$$[001] = \mathbf{c} \text{ 轴方向}.$$

晶带的概念也可用于晶体结构中的阵点平面带上. 平行于一特殊方向的所有阵点平面的总体，称为晶带，这一特殊方向称为晶带轴. 一复晶胞中的晶带及其晶带轴方向如图 2.19 所示. 图 2.19 中晶带的各个平面指数列于表 2.2 中.

在表 2.2 中，属于此同一晶带的所有阵点平面指数，存在着 $h + l = 0$ 的关系.

早在十九世纪初期，德国晶体学家外斯 (C. S. Weiss) 就发现了晶体外形的晶面与晶棱间相互依存的关系，后称为晶带定律: “两个晶带相交的平面必为一可能晶面. ”晶体外形的这一规律乃由于其内部点阵结构所决定. 因为晶带轴为可能晶棱，亦即点阵直线，故两个相交的点阵直线必定能决定一个阵点平面，亦即

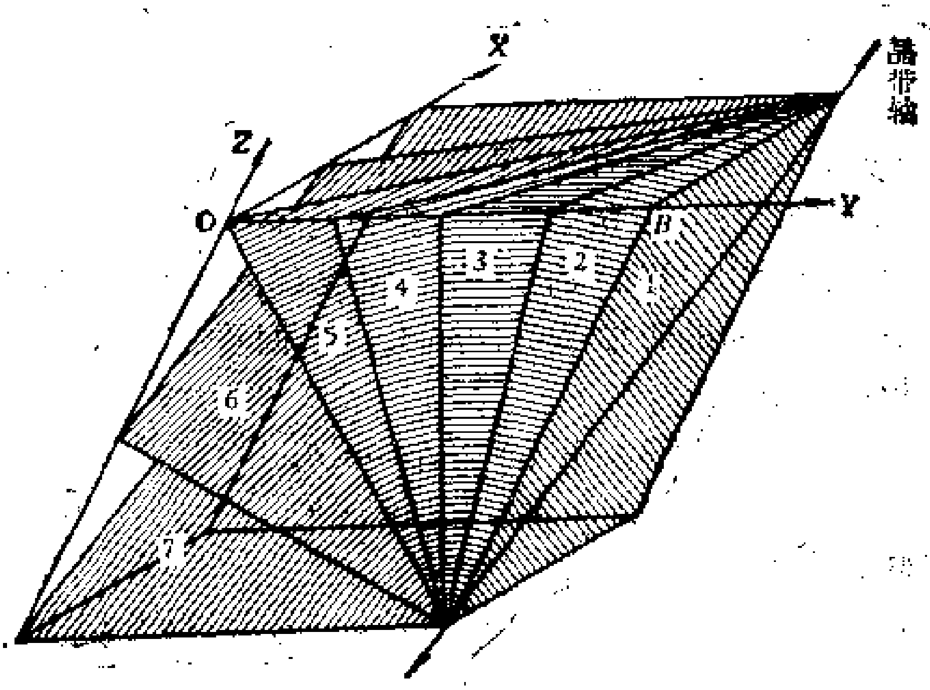


图 2.19 复晶胞中的晶带及其晶带轴方向.

表 2.2

平面号数	坐标轴平移给出非零截距	截 距	截距倒数	平面指数
1	无	$\infty\ 1\ \infty$	$0\ 1\ 0$	(010)
2	无	$-3\ \frac{3}{4}\ 3$	$-\frac{1}{3}\ \frac{4}{3}\ \frac{1}{3}$	$(\bar{1}41)$
3	无	$-1\ \frac{1}{2}\ 1$	$-1\ 2\ 1$	$(\bar{1}21)$
4	无	$-\frac{1}{3}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{3}$	$-3\ 4\ 3$	(343)
5	平移原点到 B	$1\ -1\ -1$	$1\ -1\ -1$	$(1\bar{1}\bar{1})$
6	无	$\frac{1}{2}\ -1\ -\frac{1}{2}$	$2\ -1\ -2$	$(2\bar{1}\bar{2})$
7	无	$1\ \infty\ -1$	$1\ 0\ -1$	$(10\bar{1})$

可能的晶面. 反之，两个阵点平面(可能晶面)的交线必平行于一阵点直线(可能晶棱)，亦即决定了一个晶带轴.

利用晶带定律，可以根据已知晶面相交的晶棱，求得未知晶面的位置，推导出一切可能的晶面在晶体上的分布状况.

由晶带定律可以推得：属于同一平面带的平面指数 (hkl) 与

该平面带的带轴方向指数 $[uvw]$ 间存在着如下的关系：

$$hu + kv + lw = 0. \tag{2.7}$$

式 (2.7) 就是人们通常所说的晶带定律的表达式。

根据式 (2.7)，可以做如下的运算和推导：

若已知属于同一平面带的两平面指数 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$，则可以决定该平面带的带轴方向 $[uvw]$。根据晶带定律的表达式 (2.7)，可以得出

$$\begin{cases} h_1u + k_1v + l_1w = 0, \\ h_2u + k_2v + l_2w = 0. \end{cases} \tag{2.8}$$

解上述联立方程组，可得到

$$u:v:w = [uvw] = (k_1l_2 - k_2l_1):(l_1h_2 - l_2h_1):(h_1k_2 - h_2k_1). \tag{2.9}$$

式 (2.8) 相对值，也可以用二阶行列式来求得

$$u:v:w = [uvw] = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}. \tag{2.10}$$

在计算时，首先将 h_1，k_1，l_1 和 h_2，k_2，l_2 作上下两列排列，并重写两次，用线段隔开，去掉头尾两行，将剩下的指数，由“ × ”号连接的对角二指数的乘积，取其乘积之差，即得二阶行列式的值，所得三个差数之连比，即 $u:v:w = [uvw]$。

$$\begin{array}{c|ccccc|c} h_1 & k_1 & \times & l_1 \times h_1 & \times & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & & l_2 \quad h_2 & & k_2 & l_2 \end{array},$$

$$u:v:w = (k_1l_2 - k_2l_1):(l_1h_2 - l_2h_1):(h_1k_2 - h_2k_1)$$
$$= [uvw]. \tag{2.11}$$

利用式 (2.7) 来检验图 2.19 中带轴方向指数，求得的带轴方向指数为 [101]。

同理，若已知二相交晶带 $[u_1v_1w_1]$ 与 $[u_2v_2w_2]$，利用晶带定律表达式 (2.7)，可以求得同时属于此二晶带的晶面指数 (hkl)，于是即有

$$\begin{cases} hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0, \\ hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0, \end{cases} \tag{2.12}$$

求此晶面指数 (hkl) 的方法与求晶带轴符号的方法一样。

§2.4 倒易点阵

为了更好地揭示晶体点阵中阵点平面族的两个重要特征，即阵点平面族的取向及其平面间距 d_{hkl}，有必要介绍与晶体点阵相对应的倒易点阵的概念，而且在第七章中还会清楚地看到，倒易点阵这个科学的抽象是唯象理解X射线对晶体的衍射几何，诠释晶体的X射线衍射图图谱的强有力的工具。

倒易点阵是一种数学抽象，它是从晶体点阵经过一定的转化，而推导出来的一套抽象点阵。倒易点阵的空间称为倒易空间，其中每一个阵点和晶体点阵中各个相应的阵点平面间存在着对应的倒易的关系。

2.4.1 倒易点阵的定义

假若有两种点阵，它们的基矢分别为 **a**, **b**, **c** 和 **a***, **b***, **c***，并且这两种基矢间存在如下关系：

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1, \tag{2.13}$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0, \tag{2.14}$$

则称基矢 **a***, **b***, **c*** 所确定的点阵为基矢 **a**, **b**, **c** 所确定的点阵的倒易点阵。**a***, **b***, **c*** 为倒易点阵基矢。式(2.13)可用来决定 **a***, **b***, **c*** 的长度，式(2.14)可用来确定 **a***, **b***, **c*** 的方向。从式(2.14)中可知，**a***, **b***, **c*** 分别垂直于 bc, ac 和 ab 平面，如图2.20所示。

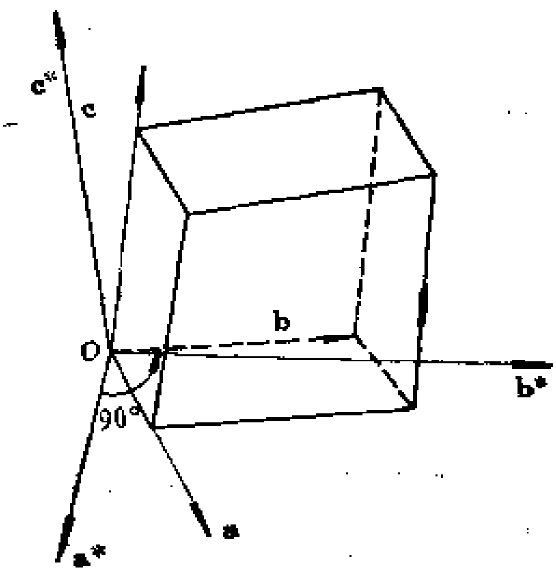


图2.20 **a***, **b***, **c*** 与 **a**, **b**, **c** 间的关系示意图.

在直角坐标系中，晶体点阵基矢与其倒易点阵基矢相互平行，方向完全一致。

倒易点阵的定义，也可用另一数学公式来表达．在晶体点阵中，初基单胞的体积 v 为

$$v=\mathbf{c}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b}),$$

由式(2.13)可得出

$$\mathbf{c}\cdot\mathbf{c}^*=1=\frac{v}{v},$$

故得到

$$\mathbf{c}\cdot\mathbf{c}^*=\frac{\mathbf{c}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b})}{v}.$$

由上述等式不难看出，$\mathbf{c}^*=\dfrac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{v}$. 类似的关系对 $\mathbf{a}^*$、$\mathbf{b}^*$ 也存在，由此我们可以得到一组与式(2.13)等效的有关倒易矢量的关系式

$$\mathbf{a}^*=\frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{v},$$

$$\mathbf{b}^*=\frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{v}, \qquad (2.15)$$

$$\mathbf{c}^*=\frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{v}.$$

同样方法可求得

$$\mathbf{a}=\frac{\mathbf{b}^*\times\mathbf{c}^*}{v^*},$$

$$\mathbf{b}=\frac{\mathbf{c}^*\times\mathbf{a}^*}{v^*}, \qquad (2.16)$$

$$\mathbf{c}=\frac{\mathbf{a}^*\times\mathbf{b}^*}{v^*},$$

式中 v^* 为倒易点阵的初基单胞． 晶体点阵和倒易点阵两者互为倒易的关系，不仅表现在两者基矢之间，而且这种倒易的特性还表现在 v 与 v^* 之间的关系，这也是真实的．由式(2.13)可知

$$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}=1$$

将 $\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{v}$ 和 $\mathbf{a} = \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{v^*}$ 代入上式，可求得

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1 = \frac{1}{vv^*} [(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*)]. \tag{2.17}$$

利用矢量运算公式

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d}) \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})$$

应用于式(2.17)，并考虑式(2.13)和式(2.14)，这样，式(2.17)可运算如下:

$$\frac{1}{vv^*} [(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^*) \cdot (\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^*) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^*) \cdot (\mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^*)]$$

$$= \frac{1}{vv^*} = 1,$$

即

$$v^* = \frac{1}{v},$$

$$v \cdot v^* = 1. \tag{2.18}$$

上面根据倒易点阵的定义式，给出了倒易点阵基矢 $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ 与晶体点阵基矢 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ 之间关系，这种关系也可以表达为参数 (a^*, b^*, c^*; α^*, β^*, γ^*)(统称为倒易点阵常数)，和参数 (a, b, c; α, β, γ)(统称为晶体点阵常数)之间的关系（见图 2.21)。

由(2.15)直接可得

$$\begin{cases} \mathbf{a}^* = \dfrac{bc \sin\alpha}{v}, \\ \mathbf{b}^* = \dfrac{ca \sin\beta}{v}, \\ \mathbf{c}^* = \dfrac{ab \sin\gamma}{v}. \end{cases} \tag{2.19}$$

若利用球面三角学及其余弦定理，则可求得晶体点阵与倒易点阵的角参数关系式

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma},$$

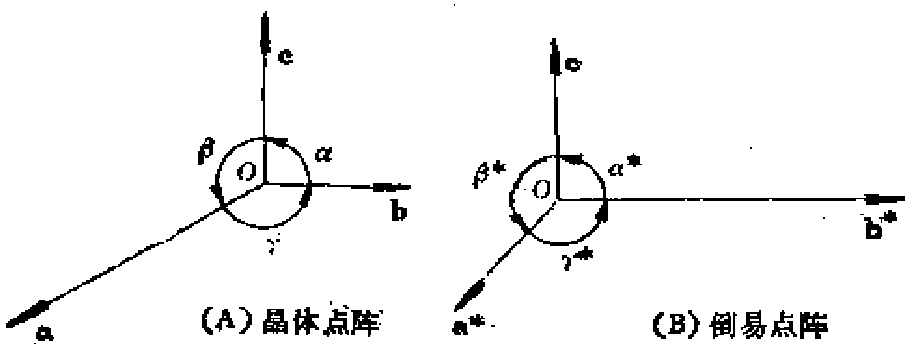


图 2.21 晶体点阵与倒易点阵间的关系.

$$\cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha}, \tag{2.20}$$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}.$$

同理,可求得

$$\cos\alpha = \frac{\cos\beta^*\cos\gamma^* - \cos\alpha^*}{\sin\beta^*\sin\gamma^*},$$

$$\cos\beta = \frac{\cos\gamma^*\cos\alpha^* - \cos\beta^*}{\sin\gamma^*\sin\alpha^*}, \tag{2.21}$$

$$\cos\gamma = \frac{\cos\alpha^*\cos\beta^* - \cos\gamma^*}{\sin\alpha^*\sin\beta^*}.$$

2.4.2 倒易点阵的两个基本性质

根据倒易点阵的定义,它具有以下两个基本性质:

(1) 在倒易点阵中,由坐标原点指向倒易点阵阵点[(hkl)]的倒易矢量 $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$,$\mathbf{H}_{hkl}$ 必定垂直于晶体点阵中指数为 (hkl) 的阵点平面族.

(2) 倒易矢量 $\mathbf{H}_{hkl}$ 的模 ($H = \sqrt{\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}}$) 与晶体点阵中阵点平面族 (hkl) 的面间距 d_{hkl} 成反比,即

$$H_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}.$$

下面来证明这两个基本性质:

在倒易点阵中作一最靠近坐标原点的阵点平面 (hkl),此阵

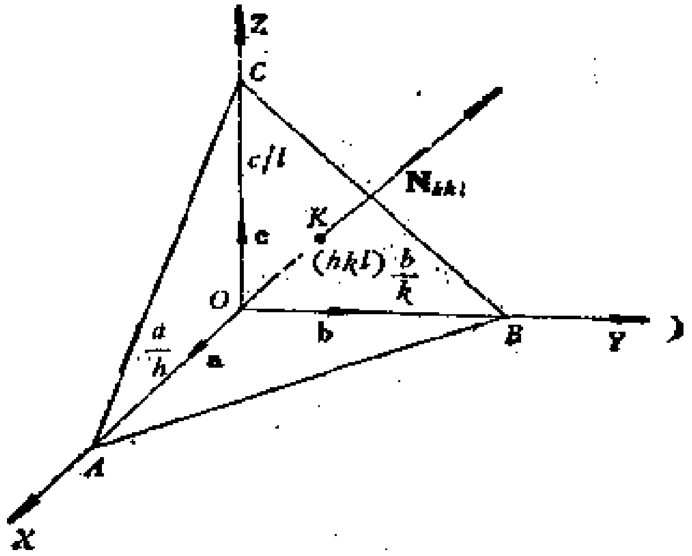


图2.22 阵点平面(hkl)的法线方向.

点平面(hkl)在坐标轴上所截的线段为$\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$, 如图2.22所示.

根据阵点平面族指数(hkl)的定义

$$\frac{1}{\frac{OA}{a}}:\frac{1}{\frac{OB}{b}}:\frac{1}{\frac{OC}{c}}=h:k:l,$$

即

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OA}&=p\frac{1}{h}\mathbf{a},\\ \overrightarrow{OB}&=p\frac{1}{k}\mathbf{b},\\ \overrightarrow{OC}&=p\frac{1}{l}\mathbf{c},\end{aligned}\tag{2.22}$$

式中P为比例系数,对于距坐标系原点O最邻近的阵点平面(hkl)而言,$p=1$.

从坐标系原点O作阵点平面(hkl)的法线$\overrightarrow{OK}$,显然,

$$|OK|=d_{hkl},$$

设 $\mathbf{N}_{hkl}$ 为阵点平面 (hkl) 法线 $\overrightarrow{OK}$ 方向上的单位矢量。矢量形式的平面方程式可表示为

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \mathbf{N}_{hkl} &= d_{hkl}, \\
\frac{\mathbf{b}}{k} \cdot \mathbf{N}_{hkl} &= d_{hkl}, \\
\frac{\mathbf{c}}{l} \cdot \mathbf{N}_{hkl} &= d_{hkl},
\end{aligned}
\tag{2.23}
$$

或写成

$$
\begin{aligned}
\mathbf{a} \cdot \mathbf{N}_{hkl} &= h d_{hkl}, \\
\mathbf{b} \cdot \mathbf{N}_{hkl} &= k d_{hkl}, \\
\mathbf{c} \cdot \mathbf{N}_{hkl} &= l d_{hkl}.
\end{aligned}
\tag{2.23'}
$$

对式 (2.23′) 两边分别标乘以 $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$, 然后将其左右各项分别相加,可得

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{a}^* \cdot (\mathbf{a} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) + \mathbf{b}^* \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) + \mathbf{c}^* \cdot (\mathbf{c} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) \\
&= d_{hkl}(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = d_{hkl}\mathbf{H}_{hkl}.
\end{aligned}
\tag{2.24}
$$

可以证明,式 (2.24) 的左边等于 $\mathbf{N}_{hkl}$

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{a}^* \cdot (\mathbf{a} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) + \mathbf{b}^* \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) + \mathbf{c}^* \cdot (\mathbf{c} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) \\
&= \mathbf{N}_{hkl}.
\end{aligned}
\tag{2.25}
$$

为了证明式 (2.25),用 $\mathbf{a}$ 标乘式 (2.25) 的两边

$$
\begin{aligned}
&(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}) \cdot (\mathbf{a} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) + (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}) \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) + (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}) \\
&\quad \cdot (\mathbf{c} \cdot \mathbf{N}_{hkl}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{N}_{hkl},
\end{aligned}
$$

由于

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1,$$

而

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0,$$

从而得出

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{N}_{hkl} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{N}_{hkl}. \tag{2.26}$$

将式 (2.25) 两边标乘上 $\mathbf{b}$ 或 $\mathbf{c}$ 便得到与式 (2.26) 相似的恒等式,

因此，式(2.25)是正确的，故得

$$\mathbf{N}_{hkl} = d_{hkl}\mathbf{H}_{hkl}. \tag{2.27}$$

因此，倒易矢量 $\mathbf{H}_{hkl}$ 垂直于指数为 (hkl) 的阵点平面族。由于单位矢量 $\mathbf{N}_{hkl}$ 的绝对值等于 1，因此，式(2.27)求得的 $\mathbf{H}_{hkl}$ 的模为

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}. \tag{2.28}$$

倒易点阵的两个基本性质证毕。这两个性质恰好说明了指数为 (hkl) 的阵点平面族的方向及其面间距与倒易矢量 $\mathbf{H}_{hkl}$ 的直接关系。

2.4.3 倒易矢量在晶体学中的应用

(1) 推引计算阵点平面间距公式

由式(2.28)可得

$$\mathbf{H}_{hkl}\cdot\mathbf{H}_{hkl} = |\mathbf{H}_{hkl}|\cdot|\mathbf{H}_{hkl}|\cos(\mathbf{H}_{hkl}\wedge\mathbf{H}_{hkl})$$
$$= H^2_{hkl} = \frac{1}{d^2_{hkl}}. \tag{2.29}$$

式(2.29)为倒易矢量的绝对长度 H_{hkl} 与其垂直的阵点平面族的面间距 d_{hkl} 平方公式。

若倒易矢量 $\mathbf{H}_{hkl}$ 的平方用其分量表示，则可写为

$$\begin{aligned} H^2_{hkl} = \frac{1}{d^2_{hkl}} &= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)\cdot(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \\ &= h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hk(\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^*) + 2hl(\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}^*) \\ &\quad + 2kl(\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^*) = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} \\ &\quad + 2hk|\mathbf{a}^*||\mathbf{b}^*|\cos\gamma^* + 2hl|\mathbf{a}^*||\mathbf{c}^*|\cos\beta^* \\ &\quad + 2kl|\mathbf{b}^*||\mathbf{c}^*|\cos\alpha^*. \end{aligned} \tag{2.30}$$

利用式(2.19)和式(2.20)，将式中倒易点阵、点阵常数：$\mathbf{a}^*$，$\mathbf{b}^*$，$\mathbf{c}^*$；α^*，β^*，γ^* 换算成晶体点阵、点阵常数：a，b，c；α，β，γ 后，即可得到在一般场合下(三斜晶系)计算阵点平面(晶面)间距的公式

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{\frac{h}{a}\begin{vmatrix} h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\ k/b & 1 & \cos\alpha \\ l/c & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}+\frac{k}{b}\begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos\beta \\ \cos\alpha & k/b & \cos\gamma \\ \cos\beta & l/c & 1 \end{vmatrix}+\frac{l}{c}\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k/b \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}}. \tag{2.31}$$

三斜晶系的点阵常数为

$$a \neq b \neq c;\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ.$$

对于单斜晶系，由于 $a \neq b \neq c$，$\alpha = \gamma = 90^\circ$，$\beta \neq 90^\circ$，故

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin\beta}-2hl\frac{\cos\beta}{a\cdot c\cdot\sin^2\beta}. \tag{2.32}$$

对于斜方晶系，由于 $a \neq b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$，故

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}. \tag{2.33}$$

对于三方晶系，由于 $a = b = c$，$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$，故

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)\cdot(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}. \tag{2.34}$$

对于六方晶系，由于 $a = b \neq c$，$\alpha = \beta = 90^\circ$，$\gamma = 120^\circ$，故

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}. \tag{2.35}$$

对于正方晶系，由于 $a = b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$，故

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}. \tag{2.36}$$

对于立方晶系，由于 $a = b = c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$，故

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}. \tag{2.37}$$

（2）求阵点平面 $(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ 之间的法线交角． 因为

$$\mathbf{H}_{h_1k_1l_1} = h_1\mathbf{a}^* + k_1\mathbf{b}^* + l_1\mathbf{c}^*,$$

$$\mathbf{H}_{h_2k_2l_2} = h_2\mathbf{a}^* + k_2\mathbf{b}^* + l_2\mathbf{c}^*,$$

$$\mathbf{H}_{h_1k_1l_1} \cdot \mathbf{H}_{h_2k_2l_2} = |\mathbf{H}_{h_1k_1l_1}| \cdot |\mathbf{H}_{h_2k_2l_2}| \cos(\mathbf{H}_{h_1k_1l_1} \wedge \mathbf{H}_{h_2k_2l_2}),$$

故

$$\begin{aligned}\theta &= \cos^{-1}\left[\frac{\mathbf{H}_{h_1k_1l_1} \cdot \mathbf{H}_{h_2k_2l_2}}{|\mathbf{H}_{h_1k_1l_1}| \cdot |\mathbf{H}_{h_2k_2l_2}|}\right] \quad (\because H_{h_1k_1l_1} \wedge H_{h_2k_2l_2} \equiv \theta) \\ &= \cos^{-1}\left\{\frac{(h_1\mathbf{a}^* + k_1\mathbf{b}^* + l_1\mathbf{c}^*) \cdot (h_2\mathbf{a}^* + k_2\mathbf{b}^* + l_2\mathbf{c}^*)}{[(h_1\mathbf{a}^*+k_1\mathbf{b}^*+l_1\mathbf{c}^*)^2]^{1/2} \cdot [(h_2\mathbf{a}^*+k_2\mathbf{b}^*+l_2\mathbf{c}^*)^2]^{1/2}}\right\}.\end{aligned} \tag{2.38}$$

对于立方晶系

$$\theta = \cos^{-1}\left\{\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}\right\}. \tag{2.39}$$

对于正方晶系

$$\theta = \cos^{-1}\left\{\frac{\dfrac{h_1h_2 + k_1k_2}{a^2} + \dfrac{l_1l_2}{c^2}}{\left(\dfrac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \dfrac{l_1^2}{c^2}\right)^{1/2} \cdot \left(\dfrac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \dfrac{l_2^2}{c^2}\right)^{1/2}}\right\}. \tag{2.40}$$

对于斜方晶系

$$\theta = \cos^{-1}\left\{\frac{\dfrac{h_1h_2}{a^2} + \dfrac{k_1k_2}{b^2} + \dfrac{l_1l_2}{c^2}}{\left(\dfrac{h_1^2}{a^2} + \dfrac{k_1^2}{b^2} + \dfrac{l_1^2}{c^2}\right)^{1/2} \cdot \left(\dfrac{h_2^2}{a^2} + \dfrac{k_2^2}{b^2} + \dfrac{l_2^2}{c^2}\right)^{1/2}}\right\}. \tag{2.41}$$

对于六方晶系

$$\theta = \cos^{-1} \left\{\frac{\dfrac{4}{3} \cdot \dfrac{h_1h_2 + \dfrac{h_1k_2 + k_1h_2}{2} + k_1k_2}{a^2} + \dfrac{l_1l_2}{c^2}}{\left(\dfrac{4}{3} \cdot \dfrac{h_1^2+h_1k_1+k_1^2}{a^2} + \dfrac{l_1^2}{c^2}\right)^{1/2} \cdot \left(\dfrac{4}{3} \cdot \dfrac{h_2^2+h_2k_2+k_2^2}{a^2} + \dfrac{l_2^2}{c^2}\right)^{1/2}}\right\} \tag{2.42}$$

对于三方晶系

$$\theta = \cos^{-1}\{[(h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2)\sin^2\alpha + (h_1k_2 + h_2k_1 + h_1l_2 + h_2l_1 + k_1l_2 + k_2l_1)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)]/\{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)\sin^2\alpha + 2(h_1k_1 + h_1l_1 + k_1l_1)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)]^{1/2} \cdot [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)\sin^2\alpha + 2(h_2k_2 + h_2l_2 + k_2l_2)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)]^{1/2}\}\}. \quad (2.43)$$

对于单斜晶系

$$\theta = \cos^{-1}\left\{\left[\frac{h_1h_2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k_1k_2}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{(h_1l_2 + l_1h_2)\cos\beta}{a\cdot c\cdot\sin^2\beta}\right]\Big/ \left[\left(\frac{h_1^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2\sin^2\beta} - 2h_1l_1\frac{\cos\beta}{a\cdot c\cdot\sin^2\beta}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{h_2^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2\sin^2\beta} - 2h_2l_2\frac{\cos\beta}{a\cdot c\cdot\sin^2\beta}\right)^{1/2}\right]\right\}. \quad (2.44)$$

(3) 已知晶体点阵中阵点平面族 (100), $(1\bar{1}0)$, (010) (如图 2.23 所示),求出相应的倒易点阵的阵点. 由于倒易矢量可表示为

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*,$$

式中 h, k, l 为阵点平面指数,因而在同一坐标原点的情况下, 与晶体点阵中的阵点平面族 (100), $(1\bar{1}0)$, (010) 相应的倒易矢量

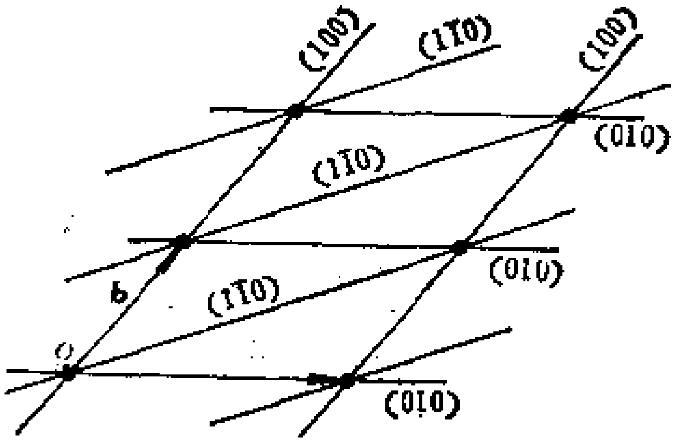


图 2.23 空间点阵剖面的一部分.

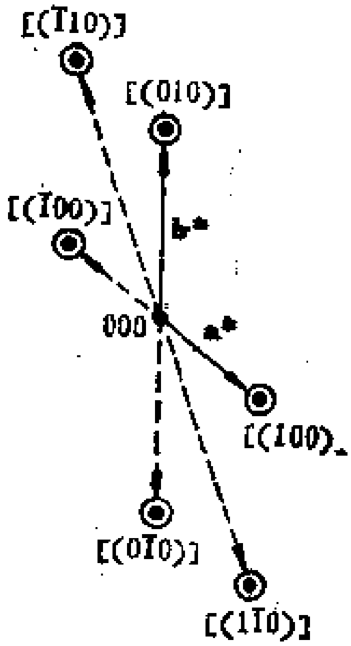


图 2.24 与图 2.23 相应的倒易点阵阵点.

分别为

$$\mathbf{H}_{100} = 1\mathbf{a}^* + 0\mathbf{b}^* + 0\mathbf{c}^* = 1\mathbf{a}^*,$$
$$\mathbf{H}_{1\bar{1}0} = 1\mathbf{a}^* - 1\mathbf{b}^* + 0\mathbf{c}^* = 1\mathbf{a}^* - 1\mathbf{b}^*,$$
$$\mathbf{H}_{010} = 0\mathbf{a}^* + 1\mathbf{b}^* + 0\mathbf{c}^* = 1\mathbf{b}^*.$$

相应的倒易点阵的阵点为

$$[(100)],\ [(1\bar{1}0)],\ [(010)],$$

如图 2.24 所示。

(4) 在应用倒易点阵这一工具时，应注意以下几点：

(a) 关于倒易点阵的单位．由倒易点阵的基本性质可得到

$$a^* = \frac{1}{d_{100}},\ b^* = \frac{1}{d_{010}},\ c^* = \frac{1}{d_{001}}.$$

在晶体点阵中，阵点平面的面间距 (d_{hkl}) 的单位为 Å，因而倒易点阵 a^*, b^*, c^* 的单位为 Å^{-1}.

(b) 晶体点阵与其倒易点阵间存在着交互变换的关系．

(c) 若晶体点阵为非初基单胞，则当变换到倒易点阵时也是非初基单胞，但单胞带心型式两者并不一定相同，正如图 2.25 所

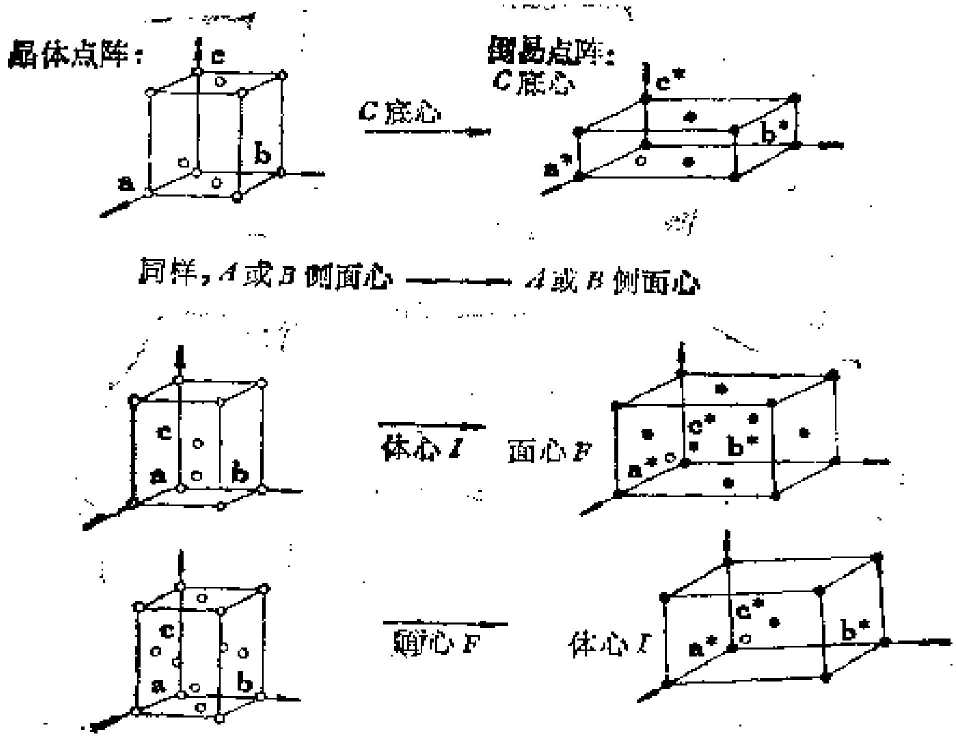


图 2.25　带心晶体点阵单胞与其倒易点阵单胞．

示.

另外,关于倒易点阵的重要用途,详见本书第七章。

参考文献

[1] 周公度著,晶体结构测定,科学出版社 (1982).

[2] 肖序刚编著,晶体结构几何理论,人民教育出版社 (1960).

[3] 伊·维·亚沃尔斯基著,田玉译,倒易晶格空间构造,地质出版社 (1959).

[4] A. H. Windle, A First Course in Crystallography G. Bell and Sons, Ltd, London (1977).

[5] M. J. Buerger, Contemporary Crystallography McGraw-Hill Book Company, London (1970).

[6] Noel. F. Kennon, Patterns in Crystals John Wileyand Sons, New York (1978).

[7] A. Kelly and G. W. Groves, Crystallography and Crystal Defects, Longman Group Limited, London (1970).

第三章　晶体对称群

对称性是晶体极其重要的特性．晶体学中最基本的理论是对称性理论．晶体外形是一个有限对称图象，对有限对称图象进行对称操作时，至少要保持一点不动，这样所组成的对称群，称为点群．晶体外形的对称性决定于它的点群．晶体结构是个三维点阵对称图象，三维点阵对称图象进行空间对称操作时，所组成的对称群称为空间群．晶体结构的对称性决定于它的空间群．三维点阵平移的集合，组成了平移群．任一空间群均包含有平移群，并作为它的子群．

群的概念早已是数学上应用较广泛的一个重要概念．对称性是一种数学规律性，与对称性理论对口的数学就是群论．由于近代自然科学各学科之间相互渗透与交叉发展的结果，群论不仅是研究晶体学的一个强有力的工具，而且也已成为研究固体物理、结构化学、分子动力学和各种波谱技术等各个学科领域的一个重要手段．

本章主要内容是以群论为基础来阐明晶体的对称性．

§3.1　群论基础及其有关的基本概念

晶体的对称元素系及其相应的对称操作均可以形成群，这种群称为对称群．为了阐明晶体对称群的原理，首先需要对群所具备的基本性质，以及有关的一些基本概念加以说明．

3.1.1　群的基本性质

群是某些具有相互联系规律的一些元素的集合．群的元素可以是字母、数目、对称操作、点阵等．

群可以表示为

$$G = \{A_1, A_2, \cdots, A_N\}$$

式中 $A_1, A_2, \cdots A_N$ 为群 G 的元素，N 为群 G 的阶数．若 N 是一个有限数目，则称群 G 为有限群．若 N 是一个无限数目，则称群 G 为无限群．

任何一个群 G 都必定具有下述四个基本性质．

(1) **封闭性**　在群 G 的 N 个不等效元素中，任何两个元素 A_i，A_j 的组合（相乘）或任何一个元素 A_i 的平方都是群 G 中的一个元素，即

$$A_i \cdot A_j = A_k,$$

式中"·"表示相互组合（相乘）之意．A_k 仍为群 G 中的一个元素．

现在仅以具有一个四次对称轴 (C_4) 晶体的全部旋转对称操作所构成的群 G_4 为例来说明其封闭性，即

$$G_4 = \{C_4^1(90°), C_4^2(180°), C_4^3(270°), C_4^4(360°) = E\}.$$

首先使晶体围绕 C_4 轴旋转 90°(A_i)，接着再围绕 C_4 轴旋转 180°(A_j)，这两次旋转操作的作用之和，显然等于一次围绕 C_4 轴旋转 270°(A_k) 作用的结果．先后均能使晶体恢复到等同状态，即

$$C_4^1(90°) \cdot C_4^2(180°) = C_4^3(270°)$$

对称轴 (C_4) 的旋转操作 90°，180° 均是群 G_4 中一个操对称作，而两次旋转操作的作用之和 270° 仍属于群 G_4 中的一个对称操作，因此，群 G_4 是一个闭集合．

(2) **恒等元素**　群 G 中一定存有一个元素，它与群 G 中任何元素相组合，其作用之和等于没有组合，这样的一个元素称为群 G 的恒等元素，一般用字母 E 表示，于是有

$$E \cdot A_i = A_i \cdot E = A_i.$$

在群 G 中，E 显然是一个等于不动的对称操作．任何晶体围绕任一对称轴旋转 360° 的操作都是一个恒等元素 E，因为任何晶体或图象围绕任一对称轴旋转 360°时，总要恢复其原来状态．

(3) **逆元素**　在群 G 中每一个元素 A_i，必有一个相应的逆元素 A_i^{-1}，并使得

$$A_i \cdot A_i^{-1} = A_i^{-1} \cdot A_i = E.$$

在群 $G_4 = \{C_4^1(90°), C_4^2(180°), C_4^3(270°), C_4^4(360°) = E\}$ 中先顺时针方向旋转 90° 或 180°,再紧接着逆时针方向旋转 90° 或 180°，先后两次旋转操作的作用之和等于恒等元素 E 的对称操作,即

$$C_4^1(90°) \cdot C_4^{-1}(-90°) = C_4^{-1}(-90°) \cdot C_4^1(90°) = E$$

在群 G 中，多个元素组合的逆元素等于各个逆元素按相反次序作用之和,即

$$(A_1 \cdot A_2 \cdot \cdots \cdot A_N)^{-1} = A_N^{-1} \cdot \cdots A_2^{-1} \cdot A_1^{-1}$$

同样,以群 G_4 为例,不难证明这一原理的正确.

(4) 缔合律　在群 G 中的所有元素,均遵守缔合律,即

$$A_i \cdot A_j \cdot A_k = A_i \cdot (A_j \cdot A_k) = (A_i \cdot A_j) \cdot A_k.$$

当 $A_l = A_i \cdot A_j$, $A_m = A_j \cdot A_k$ 时,那么

$$A_l \cdot A_k = A_i \cdot A_m = A_i \cdot A_j \cdot A_k.$$

在群 G_4 中，先使晶体围绕 C_4 轴旋转 90° 和 180°，再紧接着旋转 270°;它们作用之和明显地等于先使晶体旋转 180° 和 270°，再紧接着旋转 90°，先后两次旋转作用的效果均等于 180° 的旋转操作.

在群的四个基本性质中,群的封闭性最为重要.

3.1.2 群的乘法表

每一个有限群 G 都可给出一个乘法表，而群 G 的四个基本性质均能在此表中充分地反映出来. 如果群 G 的阶数为 N，则该表的主体是由 N 行和 N 列所组成. 表中每一行均采用群 G 元素标明,每一列也同样用群 G 的元素标明,并按照表的第一行元素 R 作用于表的第一列元素 S 的顺序，在表中的交叉点上可找到 RS 的组合元素.

群 G 的乘法表，有一个重要定理，这个定理称为元素重排定理，即群 G 的每一个元素在表中的每一行和每一列中仅能被列入一次,在表中不可能有两行或两列是完全相同的,因此表中的每一

行和每一列都是群 G 元素的重新排列。

对于一个三阶群 $G_3 = \{E, A_1, A_2\}$，可先将其乘法表中的部分元素写出来，即

G_3	E	A_1	A_2	(R)
E	E	A_1	A_2	
A_1	A_1			
A_2	A_2			
(S)				

如果我们使 $A_1 \cdot A_1 = E$，则 $A_2 \cdot A_2 = E$，于是该乘法表中的元素，就增加为

G_3	E	A_1	A_2	(R)
E	E	A_1	A_2	
A_1	A_1	E		
A_2	A_2		E	
(S)				

的形式，但以后为了填满表中的第三行和第三列的元素，势必迫使我们分别承认 $A_1 \cdot A_2 = A_1$，$A_2 \cdot A_1 = A_1$，这样便导致了在表中的第二行和第二列中均出现了重复元素 A_1。但如果我们选择 $A_1 \cdot A_1 = A_2$，则

$$A_2 \cdot A_2 = A_1,$$

由此便可导出下表形式：

G_3	E	A_1	A_2
E	E	A_1	A_2
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	E	A_1

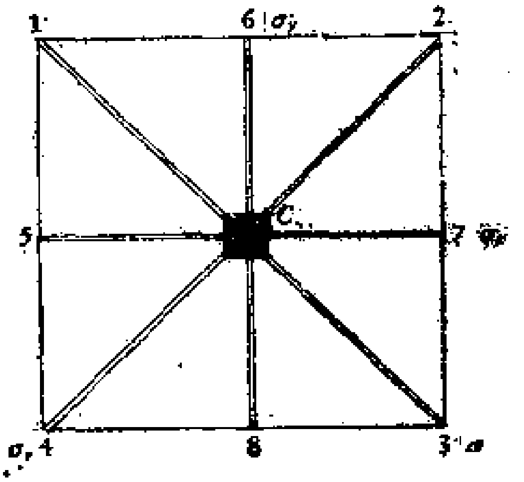


图 3.1 正方图形的全部对称元素.

这样以来，所得到的乘法表，既符合群的乘法表的重排定理，又满足了群所应具备的四个基本性质。为了进一步阐明群的乘法表的来历，现在我们再来讨论一下由一个正方图形的全部对称元素（见图 3.1）的对称操作所构

成群 C_{4V} 的乘法表。

现在来验证群 $C_{4V}=\{E, C_4^1(90°), C_4^2(180°), C_4^3(270°), \sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y); \sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_v)\}$ 下面一系列两个不等效的对称操作的组合操作是否仍等于群 C_{4V} 中的一个对称操作。

$$C_4^1\cdot\sigma(\sigma_x)\begin{vmatrix} a & b \\ d & c \end{vmatrix} = C_4^1\cdot\begin{vmatrix} d & c \\ a & b \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & d \\ b & c \end{vmatrix} = \sigma(\sigma_u)\cdot\begin{vmatrix} a & b \\ d & c \end{vmatrix},$$

$$C_4^2\cdot\sigma(\sigma_x)\begin{vmatrix} a & b \\ d & c \end{vmatrix} = C_4^2\cdot\begin{vmatrix} d & c \\ a & b \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b & a \\ c & d \end{vmatrix} = \sigma(\sigma_y)\cdot\begin{vmatrix} a & b \\ d & c \end{vmatrix},$$

$$C_4^3\cdot\sigma(\sigma_x)\begin{vmatrix} a & b \\ d & c \end{vmatrix} = C_4^3\cdot\begin{vmatrix} d & c \\ a & b \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c & b \\ d & a \end{vmatrix} = \sigma(\sigma_v)\cdot\begin{vmatrix} a & b \\ d & c \end{vmatrix},$$

$$E\cdot\sigma(\sigma_x)\begin{vmatrix} a & b \\ d & c \end{vmatrix} = E\cdot\begin{vmatrix} d & c \\ a & b \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} d & c \\ a & b \end{vmatrix} = \sigma(\sigma_x)\cdot\begin{vmatrix} a & b \\ d & c \end{vmatrix},$$

同理，可使：

$\sigma(\sigma_x)\cdot\sigma(\sigma_y)=C_4^2(180°)$， $\sigma(\sigma_y)\cdot\sigma(\sigma_x)=C_4^2(180°)$，

$\sigma(\sigma_x)\cdot\sigma(\sigma_u)=C_4^3(270°)$， $\sigma(\sigma_y)\cdot\sigma(\sigma_u)=C_4^1(90°)$，

$\sigma(\sigma_x)\cdot\sigma(\sigma_v)=C_4^1(90°)$， $\sigma(\sigma_y)\cdot\sigma(\sigma_v)=C_4^3(270°)$，

………， ……… 等等。

$C_4(90°)\cdot\sigma(\sigma_x)$ 组合操作规定 $\sigma(\sigma_x)$ 为第一个操作，而 $C_4^1(90°)$ 为第二个操作，即操作的顺序是由右到左。这样两个不等效对称操作的组合操作，仍为群 C_{4V} 中原来不等效的对称操作。若将群 C_{4V} 所有对称元素的对称操作的组合操作排列成表，即可得到群 C_{4V} 的乘法表，见表 3.1。

在群 G 的乘法表中，群元素在行与列中的排列次序是无关紧要的。在表 3.1 中，我们所选用的群元素在行与列的排列次序不同，即在第一行中的元素排列次序与第一列相应元素排列次序有些颠倒，这样排列的优点是，表中主对角线上的元素均为恒等元素

表 3.1　点群 C_{4V} 的乘法表

C_{4V}	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	$\sigma(\sigma_x)$	$\sigma(\sigma_y)$	$\sigma(\sigma_u)$	$\sigma(\sigma_v)$
E	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	$\sigma(\sigma_x)$	$\sigma(\sigma_y)$	$\sigma(\sigma_u)$	$\sigma(\sigma_v)$
C_4^3	C_4^3	E	C_4^1	C_4^2	$\sigma(\sigma_v)$	$\sigma(\sigma_u)$	$\sigma(\sigma_x)$	$\sigma(\sigma_y)$
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4^1	$\sigma(\sigma_y)$	$\sigma(\sigma_x)$	$\sigma(\sigma_v)$	$\sigma(\sigma_u)$
C_4^1	C_4^1	C_4^2	C_4^3	E	$\sigma(\sigma_u)$	$\sigma(\sigma_v)$	$\sigma(\sigma_y)$	$\sigma(\sigma_u)$
$\sigma(\sigma_x)$	$\sigma(\sigma_x)$	$\sigma(\sigma_v)$	$\sigma(\sigma_y)$	$\sigma(\sigma_u)$	E	C_4^2	C_4^3	C_4^1
$\sigma(\sigma_y)$	$\sigma(\sigma_y)$	$\sigma(\sigma_u)$	$\sigma(\sigma_x)$	$\sigma(\sigma_v)$	C_4^2	E	C_4^1	C_4^3
$\sigma(\sigma_u)$	$\sigma(\sigma_u)$	$\sigma(\sigma_x)$	$\sigma(\sigma_v)$	$\sigma(\sigma_y)$	C_4^1	C_4^3	E	C_4^2
$\sigma(\sigma_v)$	$\sigma(\sigma_v)$	$\sigma(\sigma_y)$	$\sigma(\sigma_u)$	$\sigma(\sigma_x)$	C_4^3	C_4^1	C_4^2	E

E 占据着.

群 G 乘法表的主体(除表的第一行与第一列的元素外)包括了群 G 所有元素相互组合的结果. 表中主体元素相当于行元素 R 与列元素 S 在表中交叉处相互组合 RS 的结果. 从表 3.1 中可以看出，利用群 G 的乘法表可以把群 G 的所有元素彼此相互组合的结果简化成简单形式的元素.

多阶群 G_n (n 为正整数) 的乘法表，一般可表示为表 3.2 的形式.

表 3.2　多阶群 G_n 的乘法表

G_n	A	B	C	…	…	…
A	AA	AB	AC	…	…	…
B	BA	BB	BC	…	…	…
C	CA	CB	CC	…	…	…
⋮	⋮	⋮	⋮			

3.1.3　子群

若群 H 的全部元素是群 G 中的元素，而且两者的缔合律相同，这时，我们称群 H 为群 G 的子群，而群 G 为群 H 的母群. 例如：群 $C_{4V}=\{E, C_4^1, C_4^2, C_4^3; \sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y); \sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_v)\}$ 中的 4 个元素 $\{E, C_4^1, C_4^2, C_4^3\}$ 或 $\{E, C_4^2; \sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y)\}$ 都具有群 G 的四个基本性质，因而构成了群 $H_1=\{E, C_4^1, C_4^2, C_4^3\}$ 或 $H_2=\{E, C_4^2,$

$\sigma(\sigma_x)$，$\sigma(\sigma_y)\}$. 于是，我们便称群 H_1 或群 H_2 为群 C_{4V} 的子群，而群 C_{4V} 为群 H_1 或 H_2 的母群.

每个群 G 均有两个平庸子群，一个是由恒等元素 E 所构成的一阶群，而另一个是群 G 本身.

子群的阶数 N' 是有限制的，这一限制是由群 G 的基本性质所决定的. N 阶群 G_N 与其 N' 阶子群 $G_{N'}$ 的阶数关系为

$$\frac{N}{N'}=n,$$

n 为正整数. 由此也就限制了子群 $G_{N'}$ 的阶数. 例如六阶群 $G_6(C_6)$ 的子群的阶数只能是 1，2，3 三种.

3.1.4 循环群

若 A 是群 G 的一个元素，而 A 的所有整数幂:

$$A^2,\ A^3,\cdots,A^N=E$$

也均为群 G 的元素，那么称这样的群 G 为循环群，N 为群 G 的阶数. 循环群有一个重要性质，即它的所有元素组合都是可以交换的. 不同元素都具有 A^NA^M 形式. N，M 均为正整数，对于所有的 N 和 M 而言，$A^NA^M=A^MA^N$. 显然，所有对称轴 C_n(n 为正整数)的群 G 均属于循环群，可表示为

$$G_N=\{A,\ A^2,\ A^3,\cdots,A^N=E\}.$$

例如：四次对称轴（C_4）的群 G_4 为循环群

$G_4=\{C_4^1(90°),\ C_4^2(180°),\ C_4^3(270°),\ C_4^4(360°)=E\}$.

3.1.5 同构群和同态群

（1）同构群　若两个同阶的群

$$G=\{E,\ A,\ B,\ C,\cdots\},$$
$$G'=\{E,\ A',\ B',\ C',\cdots\}$$

具有相同形式的乘法表，则群 G 和 G' 互为同构群. 在同构群 G 和 G' 中所有元素，存在着一一对应的关系. 即：$A\longleftrightarrow A'$，$B\longleftrightarrow B'$，$C\longleftrightarrow C'\cdots$. 在群 G 中，两个元素 A 与 B 的组合 $A\cdot B=C$，这就

意味着在群 G' 中必然存在有 $A' \cdot B' = C'$，群 G' 的乘法表就可由群 G' 的元素简单地置换群 G 的乘法表中相对应元素而得到。例如：四次对称轴的群 $G_4 = \{E, C_4^1, C_4^2, C_4^3\}$ 和数群

$$G' = \{1 \cdot i(=\sqrt{-1}),\ -1,\ -i(=-\sqrt{-1})\}$$

均为四阶群，而且两者具有相同形式的乘法表，见表 3.3. 因此，群 G_4 与数群 G' 两者互为同构群。

表 3.3 四阶群的乘法表

G	E	A^1	A^2	A^3
E	E	A^1	A^2	A^3
A^1	A^1	A^2	A^3	E
A^2	A^2	A^3	E	A^1
A^3	A^3	E	A^1	A^2

群 G_4 和群 G' 中元素间一一对应关系为

$$1 \longleftrightarrow E,\quad i \longleftrightarrow C_4^1,\quad -1 \longleftrightarrow C_4^2,\quad -i \longleftrightarrow C_4^3$$

在群 G_4 中，$C_4^2 \cdot C_4^3 = C_4^1$，对应于群 G' 中，$(-1) \cdot (-i) = i$，相应元素组合的结果，其对应关系仍保持相同，即：$C_4^1 \longleftrightarrow i$. 不难证明，任何同阶的循环群一定是同构群. 例如：四次对称轴和四次反轴的对称群，都是四阶循环群，因此，表 3.3 乘法表也适用于四次反轴对称群。

(2) 同态群 两个不同阶的群，不能构成同构群，但可能构成同态群。

现有两个群 G 与 G'，它们分别表示为

$$G = \{E, A, B, C, \cdots\},$$

其阶数为 g，而

$$G' = \{E_1, E_2, \cdots E_n;\ A_1, A_2 \cdots A_n \cdots\},$$

其阶数为 ng，在群 G' 中，仅 E_1 为其恒等元素. 若群 G 与群 G' 元素间存在着 $n:1$ 对应关系，即

$$E_1, E_2, \cdots, E_n \longleftrightarrow E,$$

$$A_1, A_2, \cdots, A_n \longleftrightarrow A,$$

$$\cdots,\ \cdots,\ \cdots\cdots.$$

以及

$$A_i \cdot B_j = C_k,$$

$1 \leqslant k \leqslant n$ 对应 $A \cdot B = C$. 于是

$$C_1, C_2, \cdots, C_n \rightarrow C.$$

这样，我们称群 G 与群 G' 两者为同态群.

例如：群 C_{4V} 的两个子群：

$$C_{2V} = \{E, C_4^2; \sigma_x, \sigma_y\},$$

$$C_s = \{E, \sigma_x\}$$

互为同态群.

群 C_{2V} 和群 C_S 元素之间存在着 2:1 的对应关系

$$E, C_4^2 \longleftrightarrow E; \ \sigma_x, \sigma_y \longleftrightarrow \sigma_x.$$

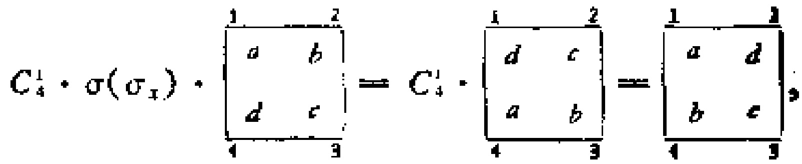
群 C_{2V} 的阶数为 4，而群 C_S 的阶数为 2.

3.1.6 交换群

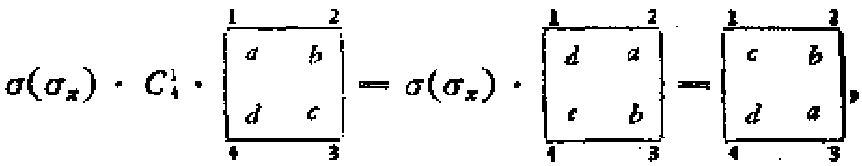
若群 G 中的两个元素 A_i, A_j 按照先后不同顺序进行操作，而得到不同的效果，即

$$A_i \cdot A_j \neq A_j \cdot A_i,$$

这样的两个元素称为非交换元素. 例如：在群 C_{4V} 中两个元素 C_4, σ_x



而



故

$$C_4^1 \cdot \sigma(\sigma_x) \neq \sigma(\sigma_x) \cdot C_4^1,$$

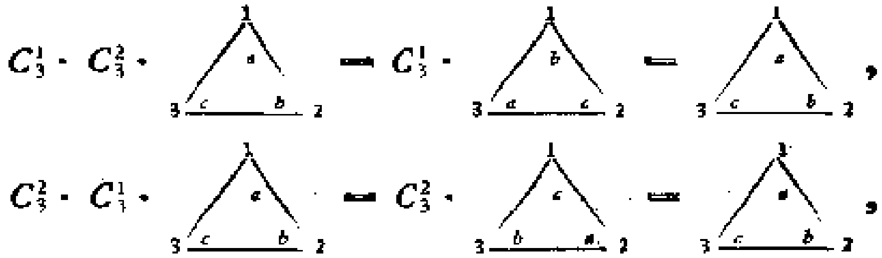
即 C_4^1 与 $\sigma(\sigma_x)$ 为群 C_{4V} 的两个非交换元素. 但有些对称群，其中每两个群元素 A_i 和 A_j 按照先后不同顺序进行操作时，其所得的效果是一样的，即

$$A_i \cdot A_j = A_j \cdot A_i,$$

这样的两个群元素称为交换元素，具有这种性质元素的群G称它为交换群G. 例如：三次对称轴（C_3）的群G_3

$$G_3 = \{E, C_3^1, C_3^2\}.$$

在群G_3中，任选其中的两个对称操作，如C_3^1和C_3^2，按照先后不同的顺序进行操作，其所得效果相同，即



故

$$C_3^1 \cdot C_3^2 = C_3^2 \cdot C_3^1,$$

因此群G_3为交换群. 不难证明，所有的循环群均为交换群. 交换群在量子力学中有比较广泛的应用.

3.1.7 子群 H 的陪集

今有一个N阶群G_N的N'阶子群H

$$H = \{H_1(=E), H_2, H_3 \cdots H_{N'}\},$$

现令X为群G_N中任一元素，使X与群H中所有元素构成组合

$$X \cdot H = (XE, XH_2, \cdots, XH_{N'}),$$

这样以来，就可能发生两种情况，X是群H中的一个元素和X不是群H中的一个元素. 若X是群H中的一个元素，那么根据群的封闭性，XH也必然均属于群H中的元素，这样X与H相组合的结果只不过是将群H中的诸元素再重新排列而已，这可表示为

当X属于群H时，则

$$XH = H.$$

若X不属于群H中的元素，那么，XH组合构成的元素，就不会有属于群H的. 这里我们可作一个相反的假设，假若

$$XH_i (1 \leqslant i \leqslant N')$$

属于群H的元素，由于H_i是一个群元素，H_i^{-1}也必然属于群H的元素，因而$(XH_i)H_i^{-1}=X$，X是在群H中，这样就与X不是群H中的元素的原始假设相矛盾，从而证明了H与XH两者没有共同的元素.

当X不是群H的元素时，集合XH就X而论，称为群G_N中子群H的左陪集. 类似地，我们也可以定义群G_N中子群H的右陪集

$$HX=\{EX, H_2X, \cdots, H_NX\}.$$

由于X和H_i均属于群G_N的元素，因此不管群H的左陪集或右陪集的所有元素，均属于群G_N的元素.

陪集具有如下几点性质:

(A) 群G中的每一元素，不是出现在子群中，就是出现在子群的陪集中.

(B) 在群G中，子群及其陪集不共有相同的元素.

(C) 在群G中，同一子群的两个不同陪集没有共用元素.

(D) 在陪集中的同一元素，不能重复出现的.

群$G=C_{3V}=\{E, C_3^1, C_3^2; \sigma(\sigma_1), \sigma(\sigma_2), \sigma(\sigma_3)\}$的子群$H$

$$H=\{E, C_3^1, C_3^2\},$$

子群H的右陪集

$$H\sigma_1=\{\sigma(\sigma_1), \sigma(\sigma_2), \sigma(\sigma_3),\}$$

在这右陪集$H\sigma_1$中，虽然它的元素数目同子群H一样多，但$H\sigma_1$不是群.

3.1.8 不变子群和因子群

(1) 不变子群(自轭子群) 设H为群G的一个子群，如果就群G的任一元素X而言，子群H的左陪集和右陪集相等，即

$$XH=HX$$

或者

$$X^{-1}HX=H,$$

那么，这样的子群H称为群G的不变子群，或称为群G的自轭子

群，这种相互交换的情况，也可以表示为

$$XH_i = H_jX,$$

从而给出

$$X^{-1}XH_i = X^{-1}H_jX,$$

即

$$H_i = X^{-1}H_jX,$$

这表明元素 H_i 与 H_j 之间存在着共轭关系． 如果元素 H_i 属于群 G 的不变子群 H，那么共轭于 H_i 的元素 H_j 也必属于群 H． 可以说，一个不变子群是由群 G 的完整群类所组成．反之亦成立，如果子群 H 包含了群 G 的完整群类，那么，子群 H 就是群 G 的不变子群．

群 $C_{2V}=\{E, C_4^2, \sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y)\}$ 是群 $C_{4v}=\{E, C_4^1, C_4^2, C_4^3; \sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y); \sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_v)\}$ 的不变子群，然而群

$$C_S=\{E, \sigma(\sigma_x)\}$$

则否．

（2）因子群　群 G 的一个不变子群 H 的一切陪集

$$HX, HX_2, \cdots, HX_n, \quad X, X_2, \cdots, X_n$$

为群 G 的除群 H 的元素以外所有其余元素．这些陪集所构成的群称为群 G 的因子群(有的称为商群)，记为 $K=\frac{G}{H}$． 若群 G 的阶数为 g，而群 H 的阶数为 h，那么因子群 K 的阶数为 $n=\frac{g}{h}$．

群 C_{4V} 的一个不变子群，$K_1=\{E, C_4^2\}$，再使群 C_{4V} 的所有其余元素与不变子群 K_1 构成不同陪集

$$K_1=(E, C_4^2),\ K_2=(C_4^1, C_4^3),$$

$$K_3=(\sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y)),\ K_4=(\sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_v)).$$

在一般情况下，两个陪集的组合(相乘)仍为已构成的陪集，而具有群 G 的封闭性质．例如：

$K_2\cdot K_3=(C_4^1, C_4^3)\cdot(\sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y))$

$=(\sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_v), \sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_v))\rightarrow(\sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_v))=K_4.$

同样，类似地可以证明，陪集的组合(乘积)也满足群的其他基本性

质，从而，$K = \{K_1, K_2, K_3, K_4\}$ 是一个群，其中 K_1, K_2, K_3, K_4 是群 K 的元素．就群 C_{4V} 的不变子群 K_1 而言，群 K 是群 C_{4V} 的因子群．

3.1.9 群 G 的共轭元素、共轭子群和群类

（1）*群 G 的共轭元素* 现在考虑群 G 中三个元素 A，B，C，而它们之间存在着下列关系：

$$C = A^{-1}BA,$$

则 C 称为 B 按 A 变换所得到的元素，或称 C 为 B 的共轭元素．类似的变换为

$$B = ACA^{-1},$$

则 B 称为 C 按 A 变换所得到的元素，或称 B 为 C 的共轭元素．

群 G 的共轭元素具有下列重要性质：

(A) 每个元素与其自身共轭

$$A = X^{-1}AX,$$

X，A 均为群 G 的元素．

(B) 若 A 与 B 共轭，则 B 与 A 亦共轭

$A = x^{-1}BX$，A，B，X 均为群 G 的元素．

$B = Y^{-1}AY$，A，B，Y 均为群 G 的元素．

(C) 若 A 与 B 两元素共轭，同时 B 也与 C 元素共轭；那么，A 与 C 也必为共轭元素．A，B 和 C 三个元素均互为共轭．

例如：群 $G = C_{4V} = \{E, C_4^1, C_4^2, C_4^3; \sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y); \sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_V)\}$ 中

$$C_4^{-1}\sigma(\sigma_x)C_4^1 = \sigma(\sigma_y), \quad C_4^{-1}\sigma(\sigma_u)C_4^1 = \sigma(\sigma_V),$$

$$C_4^{-1}\sigma(\sigma_y)C_4^1 = \sigma(\sigma_x), \quad C_4^{-1}\sigma(\sigma_V)C_4 = \sigma(\sigma_u),$$

这表明在群 C_{4V} 中的 $\sigma(\sigma_x)$ 与 $\sigma(\sigma_y)$，$\sigma(\sigma_u)$ 与 $\sigma(\sigma_v)$ 两元素间均互为共轭．

（2）*群 G 的共轭子群* 若 N 阶的群 G 中有一个子群 H

$$H = \{X_1, X_2, X_3, \cdots, X_{N'}\},$$

群 G 除了有子群 H 的所有元素外，还有 $y_1, y_2, y_3, \cdots, y_{N'}$ 个元素，

这些元素又通过元素 z 与子群H的元素 $X_1, X_2 \cdots X_{N'}$ 共轭

$$
\begin{aligned}
Y_1 &= Z^{-1}X_1Z, \\
Y_2 &= Z^{-1}X_2Z, \\
Y_3 &= Z^{-1}X_3Z, \\
&\cdots\cdots \\
Y_{N'} &= Z^{-1}X_{N'}Z.
\end{aligned}
$$

可以证明,这些元素一定也形成群G中的另一个子群 H', 即

$$H' = \{y_1, y_2, y_3, \cdots, y_{N'}\},$$

这样,子群 H' 称为子群H的共轭子群,并可表示为

$$H' = Z^{-1}HZ.$$

例如: 群 C_{4V} 中的 $C_S = \{E, \sigma_x\}$ 和 $C'_S = \{E, \sigma_y\}$ 两个子群,群 C'_S 称为群 C_S 的共轭子群.

(3) *群类* 共轭元素的一个完整集合称为群类. 一个群G可分离成集合(其中的元素存在有缔合律), 每个集合的所有元素均彼此互为共轭, 但没有不同集合的两个元素相互共轭. 群G中这样集合的元素称为共轭类或简称群类.

任何群G中的恒等元素 E, 均自成为一个群类, 因为对于群G的任何元素 A_i, 均存在着下列关系:

$$A_i^{-1}EA_i = E.$$

在群 $G = C_{4V}$ 中,存在的群类如下:

(E), (C_4^1, C_4^3), (C_4^2), $(\sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y))$, $(\sigma(\sigma_u), \sigma(\sigma_v))$.

3.1.10 有限群 G 的生殖元素

群G中的一组最小集合元素组成群G的生殖元素, 而生殖元素的幂或其相互间乘积可构成群G中的所有元素.

从受 $A^n = E$ 关系制约的A元素出发,而产生一个群 G. n 为群G的阶,它是正整数. A^n 称为 A 的 n 次幂. 由于A是群G中的一个元素,所以A的所有整数幂也必在群G内,这样便可产生一系列新的元素 $A^2, A^3, \cdots, A^n = E$ 为止. 但当A的整数幂比 n 更高时,就不再产生群G的新元素, $A^n = E$, $A^{n+k} = A^k (n>k)$, A^{n+k}

与 A^k 二者操作的效果相同，结果可得到

$$群\ G = \{A,\ A_2,\ A_3,\cdots,A^n = E\}.$$

但若 n 的数值为无限时，群 G 就成为一个无限群.

下面再看群 C_{3V} 的生殖元素的数目:

$$C_{3V} = \{E,\ C_3^1,\ C_3^2;\ \sigma(\sigma_u),\ \sigma(\sigma_v),\ \sigma(\sigma_w)\}.$$

群 C_{3V} 除上面括号中诸元素外;不再包含其他新的元素. 例如:

$$C_3^3 = E,\quad \sigma(\sigma_u)^2 = \sigma(\sigma_v)^2 = \sigma(\sigma_w)^2 = E,$$

$$C_3^{-1}\sigma(\sigma_u)C_3^1 = \sigma(\sigma_u),\quad C_3^2 = C_3^1C_3^1,$$

$$C_3^2\sigma(\sigma_u) = \sigma(\sigma_v),\quad C_3^1\sigma(\sigma_u) = \sigma(\sigma_w),$$

$$\sigma(\sigma_u)\sigma(\sigma_v) = C_3^1,\cdots;$$

$$C_3^1\sigma(\sigma_u)C_3^2 = C_3^1\sigma(\sigma_u)C_3^2 = \sigma(\sigma_u)C_3^1 = C_3^2\sigma(\sigma_u) = \sigma(\sigma_v),$$

$$C_3^{-1}\sigma(\sigma_u)C_3^1 = \sigma(\sigma_u),$$

$$C_3\sigma(\sigma_u)\sigma(\sigma_w) = C_3^1C_3^2 = E,\cdots.$$

一个群 G 的生殖元素，均排列在群 G 的乘法表中的第一行和第一列中，而其元素的组合，均排列在表的主体内，但不会有新的元素产生.

3.1.11 群 G 的直接积

设有两个独立的群

$$H = \{H_1 \equiv E,\ H_2,\ H_3,\cdots,H_h\},$$

$$K = \{K_1 \equiv E,\ K_2,\ K_3\cdots K_k\},$$

式中 h, k 分别为群 H、群 K 的阶数. 在群 H 和群 K 中，除恒等元素 E 外，再没有其他共有元素. 那么，直接积群 G 可表示为

$$G = H\otimes K = \{E,\ EK_2,\ EK_3,\cdots,EK_k;\ H_2K_2,\cdots,$$
$$H_2K_k;\cdots\cdots,H_hK_k\}.$$

显然，群 H 与群 K 均为群 G 的子群. 例如: 群 $C_{2V} = \{E, C_2^1, \sigma(\sigma_x), \sigma(\sigma_y)\}$ 为群 $\{E,\ \sigma(\sigma_x)\}$ 与群 $\{E,\ \sigma(\sigma_y)\}$ 的直接积群，并可写为

$$C_{2V} = \{E,\ \sigma(\sigma_x)\}\otimes\{E,\ \sigma(\sigma_y)\} = \{E,\ C_2^1,\ \sigma(\sigma_x),\ \sigma(\sigma_y)\}.$$

群 G 的直接积是扩大群的一种最简单方法，这个概念可直接应用于研究物理体系的对称性，诸如: 研究原子、分子、原子核和

基本粒子等体系的对称性.

§3.2 点　群

晶体几何外形是一种有限对称图象. 它是由若干个等同部分,按照一定规律排列所组成. 欲使其等同部分作有规律的重合,必须凭借晶体的宏观对称元素,通过一定的对称操作方能完成.在进行对称操作时,必需至少要保持晶体中的一点不动,这些对称操作的组合,称为点群. 总共可推导出 32 种晶体学点群, 它描述晶体几何外形的对称性. 晶体学点群又称为晶类或称为对称类型.

3.2.1 宏观对称元素

晶体几何外形虽然千变万化, 但能够使它们作有规律重合的对称操作及其凭借的对称元素,仅有四种,今分述如下.

(1) 对称中心 (i)　对称中心 (i) 的对称操作为倒反 $i(i)$, 它所形成的点群为 $G=\{i(i),[i(i)]^2=E\}$. 由对称中心 (i) 所构成的对称配置,如图 3.2 所示.

(2) 对称面 (σ)　对称面 (σ) 的对称操作为反映 $\sigma(\sigma)$, 由它

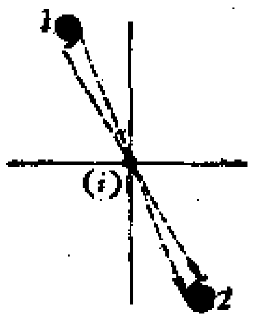


图 3.2　对称中心 (i) 的对称配置.

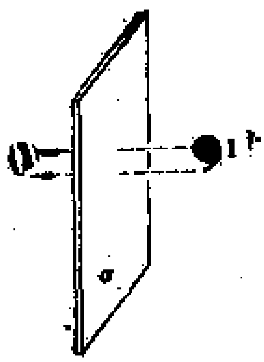


图 3.3　对称面 (σ) 的对称配置.

所形成的点群为

$$G=\{\sigma(\sigma),[\sigma(\sigma)]^2=E\}.$$

对称面 (σ) 所构成的对称配置,如图 3.3 所示.

(3) 对称轴 (C_n)　晶体结构是一种三维点阵图象,使对称轴

C_n 的轴次 n 受到制约，其值仅只有 1，2，3，4，6 五种。一个空间点阵可划分成无数个阵点平面，而阵点平面是由一系列相同的平行四边形，毫无间隙的相互排列所组成，阵点均分布在各个平行四边形的角顶。若晶体中存有一 n 次对称轴时，则在与其垂直的阵点平面中的平行四边形的形状，必定与 n 次对称轴所要求的对称性相适应。无疑地，要使阵点平面毫无间隙的、并相互排列，这样

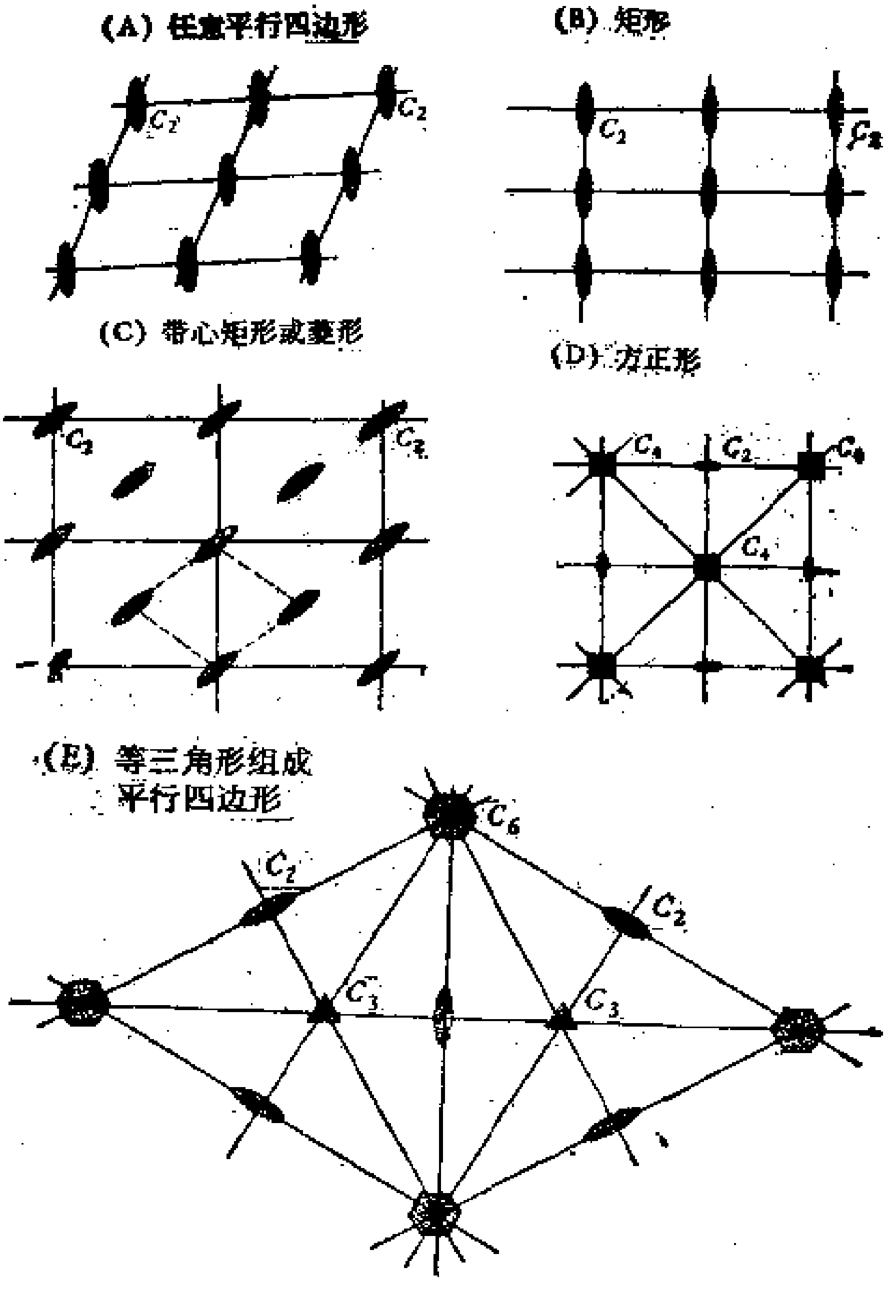


图 3.4　对称轴 C_n 的与轴次 n(2，3，4，6) 相适应的平行四边形的形状.

就要求平行四边形仅只能有五种类型，即任意平行四边形、矩形、带心矩形或菱形、正方形和等角三角或六角形五种。与对称轴 C_n 的轴次 n 相适应的平行四边形的形状，如图 3.4 所示。

当晶体围绕对称轴 C_n 旋转，并使其等同部分相互重合时，所要求旋转的最小角度称为基转角 α，$\alpha = \frac{2\pi}{n}$，例如二次对称轴 C_2 的 $\alpha = 180°$，四次对称轴 C_4 的 $\alpha = 90°$ 等。

由对称轴 C_2，C_3，C_4 和 C_6 所构成的对称配置如图 3.5 所示。

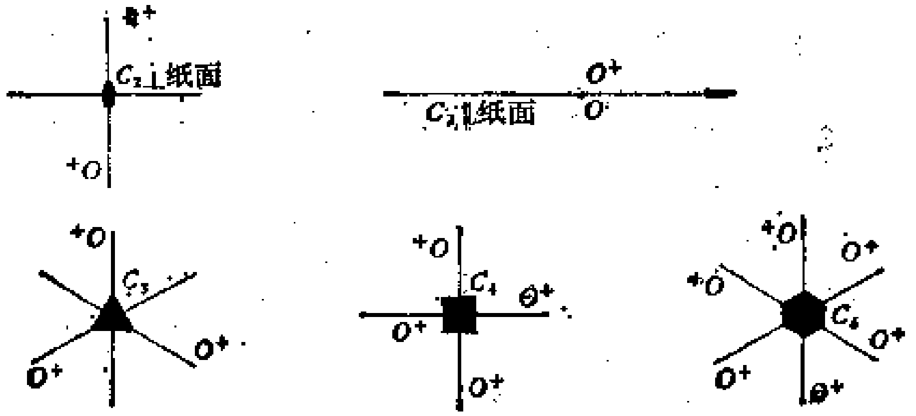


图 3.5 对称轴 $C_n(n = 2, 3, 4, 6)$ 所构成的对称配置.

任何形状的晶体或物体，均存在着一次对称轴 C_1，故就无所谓对称配置。

对称轴 C_n 的基本操作为 $C_n(\alpha)$，它所形成的点群为

$$G = \{C_n(\alpha), C_n^2(\alpha), C_n^3(\alpha), \cdots, C_n^n(\alpha) = E\},$$

在此，n 不仅代表对称轴的轴次，而且也表示群 G 的阶数。

(4) 反轴 (I_n)　反轴 (I_n) 的轴次 n 同对称轴 C_n 的情况一样，由于受晶体点阵结构的制约，n 亦只能为 1，2，3，4 和 6 五种，基转角 α 与相应 C_n 轴的相同。反轴 (I_n) 的对称操作为旋转加倒反，而且这两种操作紧密联接而不可分开。反轴 (I_n) 的基本对称操作为 $I_n\left[C_n\left(\frac{2\pi}{n}\right), i(i)\right]$.

一次反轴 (I_1) 的基本对称操作的效果等于 $i(i)$。

二次反轴 (I_2) 的基本对称操作的效果等于 $\sigma(\sigma)$。

三次反轴 (I_3) 的基本对称操作为

$$I_3\left[C_3\left(\frac{2\pi}{3}\right),\ i(i)\right]=C_3(120^\circ)+i(i).$$

四次反轴 (I_4) 的基本对称操作为 $I_4\left[C_4\left(\frac{2\pi}{4}\right),\ i(i)\right]$

六次反轴 (I_6) 的基本对称操作为

$$I_6\left[C_6\left(\frac{2\pi}{6}\right),\ i(i)\right]=C_3(120^\circ)+\sigma(\sigma_\perp)$$

反轴 (I_n) 所构成的对称配置，如图 3.6 所示。

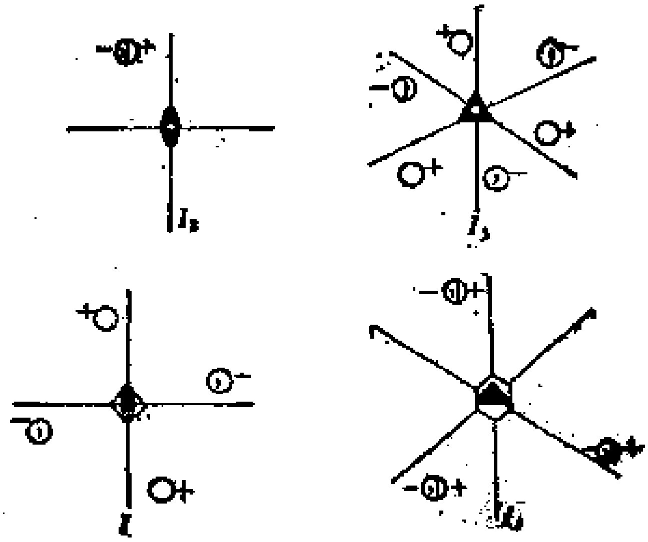


图 3.6 反轴 (I_n)($n=2, 3, 4, 6$) 构成的对称配置.

当反轴 I_n 的轴次 n 为偶数时，它所形成的点群为

$$G=\{I_n^*,\ I_n^2\cdots I_n^n=E\},$$

阶数为 n。

当反轴 I_n 的轴次 n 为奇数时，它所形成的点群为

$$G=\{I_n^*,\ I_n^2\cdots I_n^{2n-1},\ I_n^{2n}=E\},$$

阶数为 $2n$。

我们也可以采用另一种反轴，即旋转反映轴 (S_n)，它的对称

---

*: $I_n=I_n\left[C_n\left(\frac{2\pi}{n}\right), i\ (i)\right]$.

操作为旋转加反映，这两种操作紧密联接而不可分开，其基本对称操作为

$$S_n\left[C_n\left(\frac{2\pi}{n}\right),\ \sigma(\sigma)\right].$$

旋转倒反轴 (I_n) 与旋转反映轴 (S_n) 两者的对称操作效果是互通的，其效果关系为

$$S_1=I_2,\ S_2=I_1,\ S_3=I_6,\ S_4=I_4,\ S_6=I_3.$$

晶体的宏观对称元素仅只有上述四种型式，即对称中心 (i)、对称面 (σ)、对称轴 (C_n) 和反轴 (I_n) 等四种.

在晶体的理想外形上是比较容易看出这些对称型式的存在，而相应的对称操作均形成一个有限群——点群.

3.2.2 宏观对称元素的组合

在 3.2.1 节中已见到了任何宏观对称元素的全部对称操作都形成一个点群，从而每一种对称元素均可以单独地存在于晶体的几何外形中. 但晶体的几何外形也可以同时存在着若干个对称元素，例如：一个具有立方体外形的晶体，它同时存在有 $4C_3$，$3C_4$，$6C_2$，$9(\sigma)$ 和 (i)，对于这种图象，当我们凭借着其中的一个对称元素施行对称操作时，不仅晶体的各等同部分作有规律的重合，而且其中一些假想的对称元素也必然地按照某种方式作有规律的重合，即晶体中各个对称元素之间，必然地存在着相互关联的对称配置. 在立方体中，对称元素的对称配置如图 3.7 所示.

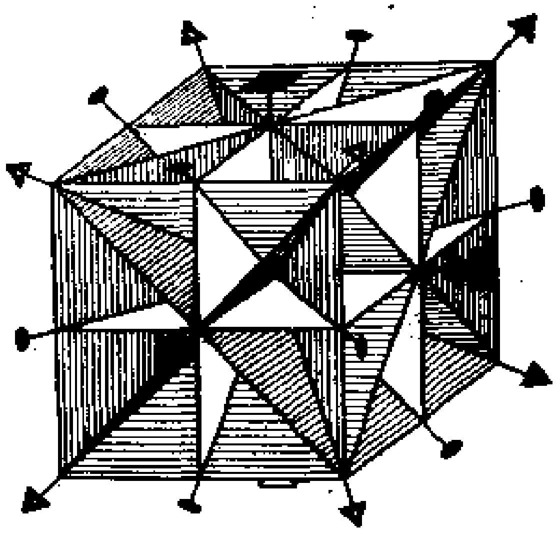


图 3.7 立方体对称元素的对称配置.

晶体几何外形中，凭借其中一个对称元素施行对称操作时，可使其他一些对称元素相互重合，这些相互重合的对称

元素，彼此称为共轭对称元素，在立方体图象中，$4C_3$，$3C_4$，$6C_2$，$9(\sigma)$ 和 (i) 均各自成一套共轭对称元素，共轭对称元素的对称操作是相似的操作，称为共轭操作。

晶体的全部对称元素和相应的全部对称操作，均具备群的四种基本性质，均能满足成群的条件，这两种群通常统称为对称群（点群），它们概括地阐明了晶体几何外形的对称性．晶体的全部对称元素的对称配置是相互制约，同时又是相互协调的，它也是受群论规律所制约的一个完整体系．

设在晶体几何外形中，已有两个独立的对称元素 ε' 和 ε''，它们的点群分别为

$$G' = \{E,\ X_2',\ X_3',\ \cdots,X_{N'}'\},$$

$$G'' = \{E,\ X_2'',\ X_3'',\ \cdots,X_{N''}''\}.$$

显然，群 G' 与群 G'' 间不存在母群与子群的关系．若将群 G' 与群 G'' 中的各元素排列成乘法表形式，可得

$$\begin{array}{c|cccc|}
E & X_2' & X_3' & \cdots & X_{N'}' \\
\hline
X_2'' & X_2''X_2' & X_2''X_3' & \cdots & X_2''X_{N'}' \\
X_3'' & & & & \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\
X_{N''}'' & X_{N''}''X_2' & \cdots & & X_{N''}''X_{N'}' \\
\hline
\end{array}$$

在这个晶体几何外形的点群中，除了 ε' 和 ε'' 两个独立的对称元素外，由于它们二者相互组合的结果，一定还会产生其他对称元素，因而在这个晶体几何外形的点群 G 中，群 G' 与群 G'' 是群 G 的两个子群．如果对称元素 ε' 与 ε'' 组合后，可以得出此晶体几何外形的全部对称元素，这样的两个对称元素称为群 G 中的两个生殖对称元素．

下面我们先将对称操作进行分类，然后再来论证晶体的宏观对称元素的几个重要组合定理．

（1）**对称操作的类型**　对称操作是使晶体作一种运动，完成这种运动后，晶体的等同部分相重合，但这种等同部分的重合，可

用两类不同的对称操作来完成. 旋转后使晶体的等同部分叠合，此种旋转称为第一类对称操作.其所相应的对称元素，称为第一类对称元素，记作(+)号. 由第一类对称操作所构成的点群，称为第一类点群. 反映、倒反或旋转倒反的复合操作，可使晶体的两个对称部分重合，统称这些操作为第二类对称操作，其所相应的对称元素称为第二类对称元素，记作(−)号. 由第二类对称操作所构成的点群称为第二类点群.

两个第一类对称元素相组合的结果，必然产生第一类对称元素，即：(+)·(+)=(+). 两个第二类对称元素相组合的结果，必然产生第一类对称元素，即：(−)·(−)=(+). 但第一类和第二类对称元素相组合的结果，却产生第二类对称元素，即：

$$(+)\cdot(-)=(-).$$

在组合后的第二类点群中，第一类与第二类对称操作一样多. 组合后的点群中，可以没有第二类对称操作，但决不能没有第一类对称操作.

(2) 对称面 (σ_1) 和对称面 (σ_2) 的组合定理　若两个对称面 (σ_1) 和 (σ_2) 相交成 θ 角，则它们的交线必然是对称轴 (C_n)，基转角 $\alpha = 2\theta$，即

$$\sigma_1 \cdot \sigma_1(A\theta) = C_n(\alpha),$$

$$n = \frac{2\pi}{2\theta}.$$

这种组合定理的证明，如图 3.8 所示.

在图 3.8 中，通过对称面 (σ_1) 与 (σ_2) 两次反映操作的效果，等于垂直于纸面 O 点的对称轴 $C_n(\alpha)$ 的一次旋转操作.

$$\text{点 } 1 \xrightarrow{\sigma(\sigma_1)} 2 \xrightarrow{\sigma(\sigma_2)} 3,$$

$$\text{点 } 1 \xrightarrow{C[C_n(\alpha)]} 3.$$

同时，不难看出

$$(\sigma_1) = C_n(\alpha)\cdot(\sigma_2^{-1}),\ (\sigma_2) = (\sigma_1)^{-1}\cdot C_n(\alpha).$$

若有一个对称面 σ_v 通过 $C_n(\alpha)$，则必有 n 个对称面 (σ) 同时

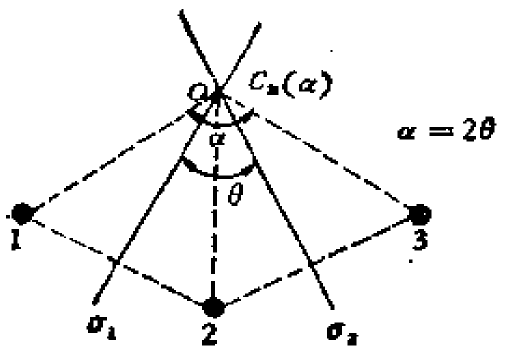


图 3.8 对称面 (σ_1) 与对称面 (σ_2) 组合定理.

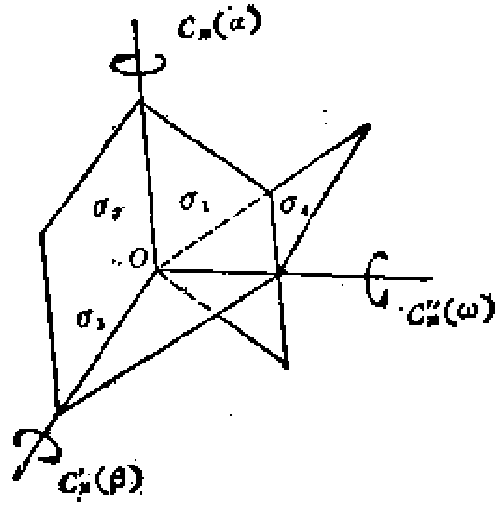


图 3.9 $C_n(\alpha)$ 与 $C_n'(\beta)$ 的组合定理.

通过 $C_n(\alpha)$，即

$$C_n(\alpha)\cdot\sigma(_v)=C_n(\alpha),(\sigma_1),(\sigma_2),\cdots,(\sigma_n).$$

$C_n(\alpha)\cdot\sigma(_v)$ 组合后所形成的点群 G 可表示为

$$G=C_{nv}=\{E,C_n^1,C_n^2\cdots C_n^{n-1};\sigma(\sigma_1),\sigma(\sigma_2)\cdots\sigma(\sigma_n)\}.$$

(3) 对称轴 $C_n(\alpha)$ 和对称轴 $C_{n'}(\beta)$ 的组合定理　通过两个对称轴 $C_n(\alpha)$ 和 $C_{n'}(\beta)$ 的交点，必然能找到第三个对称轴 $C_{n''}(\omega)$，其后者的对称操作作用等于前二者之和，即

$$C_n(\alpha)\cdot C_{n'}(\beta)=C_{n''}(\omega),$$

此定理的证明，如图 3.9 所示.

在图 3.9 中，$(\sigma_1)\cdot(\sigma_2)\left(\wedge\frac{\alpha}{2}\right)$ 和 $(\sigma_3)\cdot(\sigma_4)\left(\wedge\frac{\beta}{2}\right)$ 可分别代替 $C_n(\alpha)$ 和 $C_{n'}(\beta)$. (σ_2) 与 (σ_3) 成反向重合，即 $(\sigma_2)\cdot(\sigma_3)=E$，对称操作作用相消. σ_1 与 σ_4 相交，其交线即为对称轴

$$C_{n''}(\omega)\cdot C_{n''}(\omega)=(\sigma_1)\cdot(\sigma_4)=(\sigma_1)\cdot E\cdot(\sigma_4)=(\sigma_1)\cdot(\sigma_2)\cdot(\sigma_3)\cdot(\sigma_4)$$
$$=C_n(\alpha)\cdot C_{n'}(\beta).$$

(4) 偶次对称轴 C_n（n 为偶数）和垂直于它的对称面 (σ_h) 相组合时，其交点必为对称中心 (i)　偶次对称轴 C_n 与对称中心共存时，必产生垂直于该轴的对称面 (σ_h).

对称面 (σ) 与对称中心 (i) 共存时，必产生垂直于该对称面 (σ) 的偶次对称轴 C_n (n 为偶数)。

上述三个定理可表达为

(A) $i(i)=\sigma(\sigma_h)\cdot C_2(180^\circ)=C_2(180^\circ)\cdot\sigma(\sigma_h)=\sigma(\sigma_h)\cdot C_{2n}^n=C_{2n}^n\sigma(\sigma_h)$,

(B) $\sigma(\sigma_h)=i(i)\cdot C_2(180^\circ)=C_2(180^\circ)\cdot i(i)=i(i)\cdot C_{2n}^n=C_{2n}^n\cdot i(i)$,

(C) $C_{2n}^n=C_2(180^\circ)=\sigma(\sigma_h)\cdot i(i)=i(i)\cdot\sigma(\sigma_h)$.

从对称操作的效果来看，$i(i)$ 与 $\sigma(\sigma_h)$，$\sigma(\sigma_h)$ 与 $C_{2n}^n=C_2$ 和 C_{2n}^n 与 $i(i)$ 等操作都是可以交换的操作。

3.2.3 32 种晶体学点群

出现在晶体几何外形的对称元素，由于受到晶体点阵结构的制约，只能是有限的几种，即对称轴 C_n($n=1,2,3,4,6$)、对称面 (σ)、对称中心 (i) 和反轴 (I_n) 等。这些对称元素可以单独地存在于晶体几何外形中，也可以彼此间相互组合而共存于一个晶体几何外形中。由于晶体几何外形是一个有限的对称图象，对称元素相互组合时，至少相交于一点，组合的数目是一定的。晶体几何外形虽然多种多样，但就其对称性而言，只仅有 32 种点群，每种晶体的几何外形的对称性必定属于这 32 种点群中的一种。

(1) 点群的推导

(i) 第一类点群

晶体的第一类点群是由第一类对称元素推导出来的。这一类点群只包含有对称轴系。现在分三种情况进行讨论。

(A) 只包含一个对称轴 C_n($n=1,2,3,4,6$) 的点群：C_1，C_2，C_3，C_4 和 C_6 五种。这 5 种点群均为循环群，一般用 C_n 表示，这里 n 不仅表示对称轴的轴次，而且又代表该循环群的阶数。群 C_n 的生殖元素可表示为 $\{C_n\}$。

(B) 含有一个以上的对称轴 C_n，但其中高次对称轴 ($n>2$) 的个数至多只有一个的点群。为了不产生多于一个的高次对称

轴，因此，高次对称轴只能与它相垂直的 2 次对称轴 C_2 相组合，这样相组合的结果，所产生的点群为 (C_2)，$3C_2$，$C_3 3C_2$，$C_4 4C_2$，$C_6 6C_2$. 这类点群称为双面群，符号为 D_n (Dihedral)，$n = 2,3,4,6$. 群 D_n 的生殖元素可表示为 $\{C_n, C_2^{(1)}\}$.

(C) 高次对称轴 $C_n(n > 2)$ 多于一个的点群. 在一个有限对称图象中，如果存在着一个以上的高次对称轴，则该对称图象一定是一个正多面体，而正多面体是由相等的正多边形及其围成的多面角构成. 一个凸多面角至少须由三个面组成，而且面角之和须小于 360°，因此，围成正多面体的正多边形，只能为正三角形、正方形、正五边形，其中正三角形可围成正四面体、正八面体和正三角二十面体. 正方形可围成立方体. 正五边形可围成正五角十二面体. 图 3.10 示出这 5 种正多面体的形状.

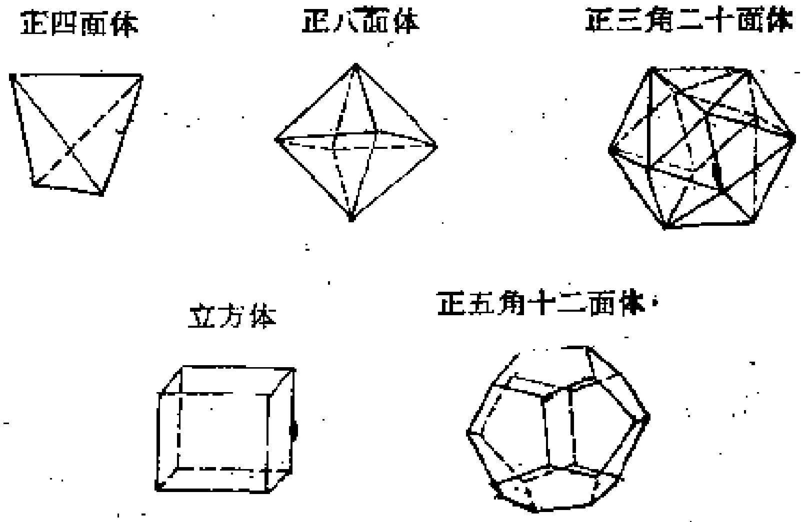


图 3.10 五种正多面体形状.

正三角二十面体和正五角十二面体均具有 5 次对称轴 C_5，它与晶体的对称性不相容（即根据点阵结构理论是不存在 5 次对称轴的），因此不予考虑. 而正八面体和立方体所具有的对称轴系组合相同，这样以来，在这 5 种正多面体给出的对称轴系中，只有与正四面体和正八面体或立方体相应的两种对称轴系，才能存在于晶体几何外形中. 正四面体所具有的对称轴系为 $3C_2 4C_3$，符号为 T(Tetrahedral)，而正八面体或立方体所具有的对称轴系为

$3C_4 4C_3 6C_2$，符号为 O (Octahedral)。这两种对称轴系的极射赤平投影图（关于极射赤平投影的原理，见本书第六章）如图 3.11 所示。

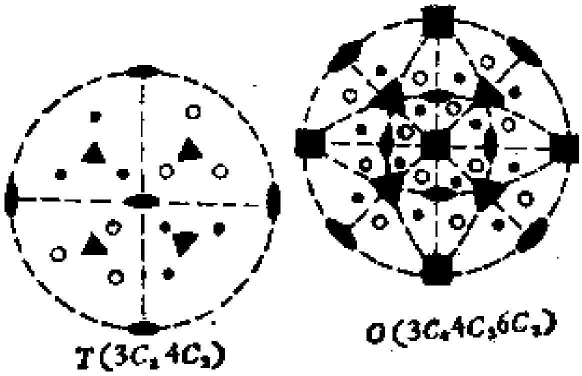


图 3.11 点群 T 和 O 的极射赤平投影图.

点群 T 的生殖元素可表示为 $\{C_2^z, C_3^{xyz}\}$，

点群 O 的生殖元素可表示为 $\{C_4^z, C_3^{xyz}\}$.

(ii) 第二类点群

第二类点群是由第一类点群适当地与第二类对称元素相组合而构成的。

(A) 对称轴 C_n 与对称中心 (i) 相组合，可产生 5 种点群.

当偶次对称轴 $C_n(n=2, 4, 6)$ 与对称中心 (i) 相组合时，必然产生垂直于偶次轴的对称面 (σ_h)

$$C_n \otimes (i) = C_{nh} \quad (h \text{ 来自 horizontal}).$$

这样可得到 3 种点群，即

$$C_{2h},\ C_{4h},\ C_{6h}.$$

点群 C_{nh} 的生殖元素可表示为 $\{C_n, \sigma_h\}$.

当奇次对称轴 $C_n(n=1, 3)$ 与对称中心 (i) 相组合时，又可得到两种点群，即 $C_1 \otimes (i) = (i)$，和 $C_3 \otimes (i) = C_{3i} = \bar{3}$. $C_n i$ 的生殖元素可表示为 $\{C_n, i\}$，点群阶数为 $2n$（n 为奇数）. 例如：点群 C_{3i}-$\bar{3}$ 的阶数为 6，其极射赤平投影图如图 3.12 所示.

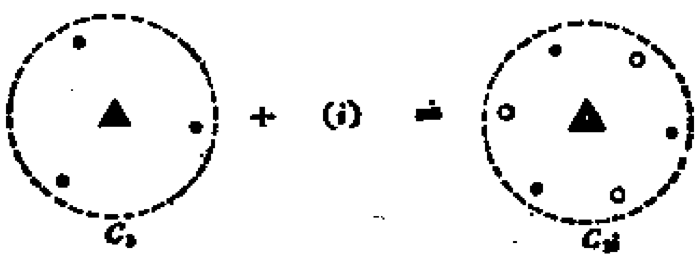


图 3.12 点群 C_{3i}-$\bar{3}$ 的(阶数)极射赤平投影图.

(B) 对称轴 C_n 与其平行的铅直对称面 (σ_v) 相组合，可产生

5 种点群

$C_n \otimes \sigma_v = C_{nv}$, $C_{1v} = \sigma$, C_{2v}, C_{3v}, C_{3v}, C_{6v}.　(v 来自 Vertical.)

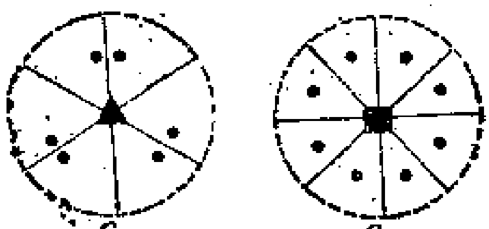
群 C_{nv} 的生殖元素可表示为 $\{C_n, \sigma^{(1)}\}$. 点群 C_{3v} $(C_4, 3\sigma)$, C_{4v} $(C_4, 4\sigma)$ 的极射赤平投影图见图 3.13。

(C) 点群 D_n 与水平对称面 σ_h 相组合时，可得到 4 个点群

$$D_n \otimes \sigma_h = D_{nh}$$

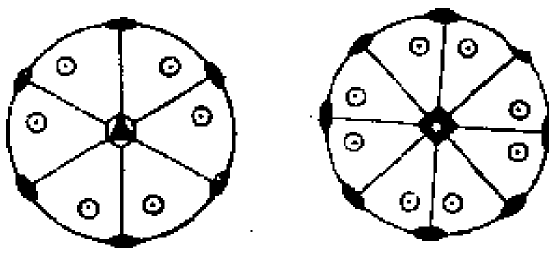
$$D_{2h},\ D_{3h},\ D_{4h} \text{ 和 } D_{6h}.$$

当水平对称面 σ_h 与 D_n 对称轴系组合时，产生 n 个竖立的对称面 σ_v，因此，点群 D_{nh} 不必再与 σ_v 相组合了。此外，当对称轴 C_n 的轴次 n 为偶数时 ($n=2, 4, 6$)，在点群 D_{nh} 中出现对称中



C_{3v}　　C_{4v}

图　3.13



$D_{3h}(I_6, 3C_2, 3\sigma)$　　$D_{4h}(C_4, 4C_2, 5\sigma, i)$

图 3.14　点群 D_{3h} 和 D_{4h} 的极射赤平投影图.

心 (i)，同时，偶次对称轴数目总和等于其中对称面的个数。点群 D_{nh} 的生殖元素可表示为

$$\{C_n,\ C_2^{(1)},\ \sigma_h\},$$

点群 D_{3h} 与 D_{4h} 的极射赤平投影图，如图 3.14 所示。

(D) 点群 D_n 与其平分角对称面 σ_d 相组合时，所得到的第二类点群为 D_{nd}，d 由 diagonal 而来。

当轴次 n 为偶数时，D_{nd} 的对称元素系存有一个 $2n$ 次反轴 (I_{2n})，n 个 2 次对称轴和 n 个平分角对称面 (σ_d)。

当轴次 n 为奇数时，D_{nd} 的对称元素系存有一个 n 次反轴 (I_n)、n 个 2 次对称轴和 n 个对角对称面 (σ_d)，并存有对称中心 (i)。

点群 D_{nd} 的生殖元素可表示为

$$\{C_n,\ C_2^{(1)},\ \sigma_d^{(12)}\}.$$

对于晶体学点群而言，只能有 D_{2d}，D_{3d} 两种点群。点群 D_{2d} 和 D_{3d} 的极射赤平投影图如图 3.15 所示。

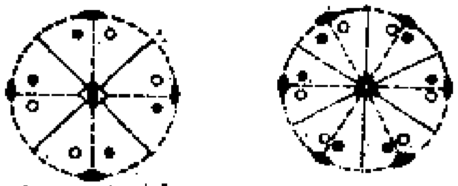
(E) 只包含 1 个反轴 (I_n) 或 S_n 的点群。在反轴 (I_n) 中所包含的倒反操作中，仅使一个方向的两端互换位置，而并不改变其空间的取向。不难证明

$$I_1 = (i),\ I_2 = \sigma,\ I_3 = C_{3i}.$$

另外尚有 $I_4 = S_4 = \bar{4}$ 和 $I_6 = C_{3h} = \bar{6}(C_3 \otimes \sigma_h)$ 两种前面未出现过的点群。

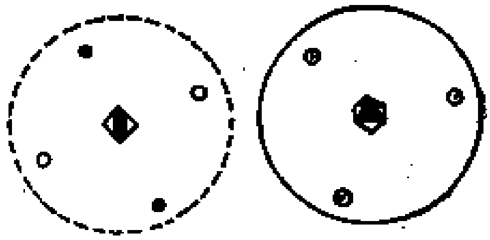
点群 (I_n) 的生殖元素可表示为 $\{I_n\}$。

点群 I_4 和 I_6 的极射赤平影图如图 3.16 所示。



$D_{2d}(I_4, 2C_2, 2\sigma_d)$　　$D_{3d}(C_3, 3C_2, 3\sigma_d, i)$

图 3.15　点群 D_{2d} 和 D_{3d} 的极射赤平投影图。



I_4　　I_6 (C_{3h})

图 3.16　点群 I_4 和 I_6 的极射赤平投影图。

若取反轴 I_n 与其他对称元素相组合时，其结果并没有新的点群产生。

(F) 由点群 T 引伸出点群 T_h 和 T_d。当 $T \xrightarrow{(i)} T_h$ ($4C_3 3C_2$, $3\sigma_h$, i) 时，点群 T_h 的生殖元素可表示为

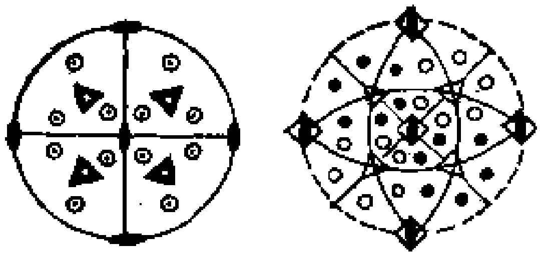
$$\{C_2^z,\ C_3^{xyz},\ i\}.$$

当 $T \xrightarrow[(\text{或}\sigma_d)]{\sigma /\!/ C_3} T_d(4C_3,\ 3I_4(C_2),\ 6\sigma)$ 时，点群 T_d 的生殖元素可表示为

$$\{I_4^z,\ C_3^{xyz}\}.$$

点群 T_h 和点群 T_d 的极射赤平投影图如图 3.17 所示。

(G) 由点群 O 引伸点群 O_h。点群 O 与对称中心 (i) 相组合，可得到点群 O_h



$T_h(4C_3, 3C_2, 3\sigma, i)$　　$T_d(4C_3, 3I_4, 6\sigma)$

图 3.17　点群 T_h、T_d 的极射赤平投影图.

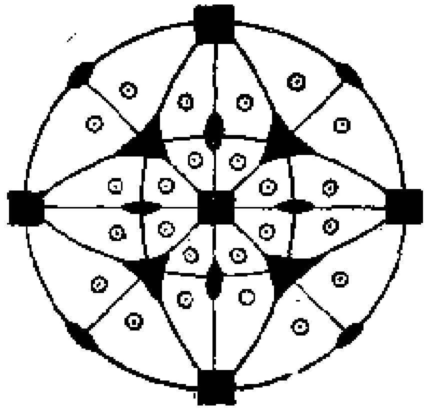


图 3.18　点群 O_h 的极射赤平投影图.

$$O \xrightarrow[(\text{或}\ \sigma_h)]{(i)} O_h(3C_4,\ 4C_3,\ 6C_2,\ 9\sigma, i).$$

点群 O_h 的生殖元素可表示为 $\{C_4^z,\ C_3^{xyz},\ i\}$.

点群 O_h 的极射赤平投影图如图 3.18 所示.

总结以上推引的结果便可得到 32 种晶体学点群.

(2) 晶系与晶族的划分　晶体的外形虽然千变万化，但它们的对称性总不会超出 32 种点群范围，而且每一品种的晶体必然属于其中的一种点群. 根据这一点，我们可以对晶体进行科学分类，把凡是有同一种点群的晶体归并为一类，称为晶类，这样晶体学中共有 32 种晶类.

根据晶类的特征对称元素，可把 32 种晶类划分为 7 个晶系. 在每一个晶系中，对称性最高的晶类，称为这个晶系的全对称类型.

根据晶类中是否存在高次对称轴（轴次 $n > 2$），或仅有一个高次对称轴，抑或多于一个高次对称轴，将七个晶系的晶体分属于3个晶族，它们所对应的光率体分别为球、旋转椭球和二轴椭球体.

晶体的 7 个晶系与 3 个晶族的划分见表 3.4.

(3) 点群的符号　前面，当我们推导 32 种点群时，对点群曾使用了诸如 C_n, D_n, C_{nh}, C_{nv}, D_{nh}, D_{nd}, C_{nv}, S_4, T, O, T_h, T_d, O_h 等符号，这些符号是点群的熊夫利斯（A. M. Schöenflies）符号，而这每一类型符号的含义，在前面使用时均已作过说明.

表 3.4　7 个晶系与 3 个晶族的划分

晶系	特征对称元素	晶族	对称特征
三斜	无	低级	无高次对称轴($n>2$)
单斜	唯一的 C_2		
斜方	3 个相互垂直的 C_2 或两个相互垂直的(σ)		
正方	唯一的 C_4	中级	有一个高次对称轴
三方	唯一的 C_3		
六方	唯一的 C_6		
立方	4 个 C_3	高级	高次对称轴多于 1

按照熊夫利斯符号来判断该晶类所属的晶系的方法如下:

T 与 O 晶类属于立方晶系,又称等轴晶系.

符号的右下标出现 3, 4 或 6 者表示该晶类分别属于三方、正方(四方)和六方晶系,但 $C_{3h}(=\bar{6})$ 和 D_{3h} 晶类例外，它们不属于三方晶系,而是属于六方晶系. 符号右下标的数字若为 1, 2 或者根本没有数字的晶类，则属于低级晶族中的斜方、单斜和三斜晶系,但 D_{2d} 例外,它属于正方晶系.

当前，应用最广泛的晶类符号是国际符号. 晶类的国际符号中所使用的对称元素为对称面、对称轴和反轴等. 对称面用 m (mirror) 代表. 对称轴用 n ($n=1, 2, 3, 4$ 和 6) 来代表，n 为轴次. 反轴用 $\bar{n}$ 来代表，按照轴次大小分别用 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 代表.

晶类的国际符号一般由 3 个位序组成，但三方晶系由 2 个位序,单斜和三斜晶系由一个位序表示. 在国际符号中,每一个位序都代表一个与特征对称元素取向有一定联系的方向. 符号的每一位序在每个晶系中所代表的单位平行于六面体(初基单胞)的三个基矢 **a**, **b**, **c** 方向,见表 3.5.

在国际符号的某一个位序上所标出的对称元素就代表在该位序相应的方向上所出现的对称元素；在某一位序上标出的对称轴

表 3.5　晶类的国际符号的位序的代表方向

晶系	符号位序	位序所代表的基矢方向
立方	1	**a**
	2	**a** + **b** + **c**
	3	**a** + **b**
六方	1	**c**
	2	**a**
	3	2**a** + **b**
三方	1	**a** + **b** + **c**
	2	**a** − **b**
正方	1	**c**
	2	**a**
	3	**a** + **b**
斜方	1	**a**
	2	**b**
	3	**c**
单斜	1	**b**
三斜	1	—

是指与此位序相应方向平行的对称轴或反轴；在某一个位序上所标出的对称面就代表在此位序的相应方向是该对称面的法线方向。当在某一位序方向上，同时存在有对称轴与其垂直的对称面时，则用 $\frac{n}{m}$ 表示。例如：$\frac{2}{m}$，$\frac{4}{m}$ 等。

晶类的国际符号只表示出起主导作用的生殖对称元素，而其余的对称元素则可以由此生殖对称元素推导出来，利用生殖对称元素的极射赤平投影图便能作到这一点的。

按照国际符号来判别晶类属于哪一种晶类的方法如下：

在低级晶族中，三斜晶系只可能是 1 或 $\bar{1}$；单斜晶系出现了 2 或 m，但符号位序只有一位；斜方晶系虽然也只出现 2 或 m，但符号的位序多于 1。在中级晶族中，符号第一位序出现了 3 或 $\bar{3}$，4 或 $\bar{4}$，6 或 $\bar{6}$，这分别属于三方、正方和六方晶系。在符号第二个

位序上出现 3 或 $\bar{3}$ 轴者，只能是立方晶系晶体。

（4）*点群的表示*　点群的表示可定义为是由一组矩阵（方阵）组成。因此，在阐明点群的表示之前，首先需要说明每一个对称元素的对称操作是如何利用矩阵来描述的。对称操作在数学意义上就是熟知的线性变换，在变换时，坐标原点、轴单位和轴角等保持不变。进行一次操作，在数学上就等于进行一次坐标线性变换。

（A）恒等操作 E 的变换矩阵．当卡氏坐标点 x, y, z 被恒等操作 E 作用后，新坐标点和原始坐标点的位置不变，即

$$x, y, z \xrightarrow{(E)} x, y, z.$$

坐标点的变换矩阵方程为

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

因此，恒等操作 E 的变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

此矩阵的行列式为

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = +1.$$

（B）对称中心（i）的对称操作——倒反的变换矩阵．当坐标点 x, y, z 经倒反操作变换后，新坐标点与原始坐标点的关系为

$$x, y, z \xrightarrow{i(i)} -x, -y, -z.$$

坐标点的变换矩阵方程为

$$\begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

因此，对称中心（i）的倒反操作的变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

相应的行列式为

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} = -1.$$

(C) 对称面 (m) 的对称操作——反映的变换矩阵。若一对称面 (m) 与坐标平面 (XY) 或 (XZ) 或 (YZ) 重合,原始坐标点 x, y, z 经反映操作变换后则垂直于坐标平面的原始坐标点的有关坐标改变符号,而重合于坐标平面的原始坐标点的有关坐标保持不变。新坐标点与原始坐标点的坐标关系为

当对称面 (m) 与坐标平面 (XY) 重合时,$x' = x$, $y' = y$, $z' = -z$; 相应的变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

当对称面 (m) 与坐标平面 (XZ) 重合时,

$$x' = x, \quad y' = -y, \quad z' = z.$$

相应的变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

当对称面 (m) 与坐标平面 (YZ) 重合时

$$x' = -x, \quad y' = y, \quad z' = z.$$

相应的变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

以上这些反映操作的变换矩阵的相应行列式为

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = -1.$$

(D) 对称轴（C_n）的对称操作——旋转的变换矩阵．若对称轴 C_n 与坐标系 Z 轴重合，显然，绕 Z 轴的任何旋转，都不会改变原始坐标点的 z 坐标，而所能改变的只是 x、y 坐标而矣．现使坐标轴 X、Y 绕 Z 轴旋转一角度 θ，如图 3.19 所示．

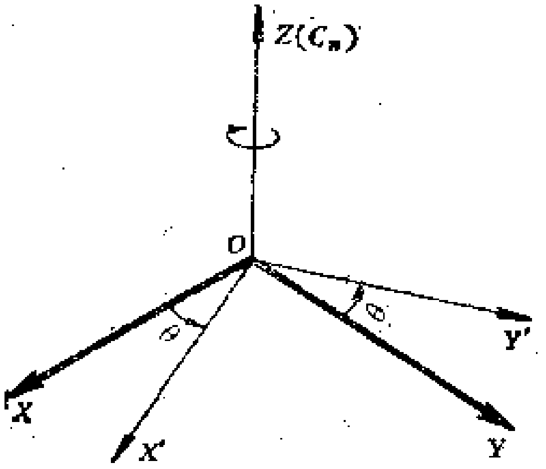


图 3.19　绕 $Z(C_n)$ 轴旋转 θ 角后，新、原始坐标轴的相对位置．

绕 Z 轴旋转 θ 角后，新坐标点与原始坐标点间的关系为

$$x' = x\cos\theta + y\sin\theta,$$

$$y' = -x\sin\theta + y\cos\theta,$$

$$z' = z.$$

因此，所对应的坐标变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

晶体对称轴的基转角 $\theta = \frac{2\pi}{n}$，由此便可写出相应的坐标变换矩阵．例如：四次对称轴的基转角 $\theta = 90°$，因而它所相应的变换矩阵为：

当 $4 /\!/ Z$ 轴时

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

同时，也可求出四次对称轴的其他对称操作的变换矩阵：

绕 C_4（Z 轴）的对称操作有：　$C_4(90°)$，$C_4^2(180°)$，$C_4^3(270°)$

和 $C_4^4(360°)=E$. 各自所相应的变换矩阵为

$$C_4(90°):\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix},\quad C_4^2(180°):\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix},$$

$$C_4^3(270°):\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix},\quad E:\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}.$$

这些变换矩阵所相应的行列式为

$$\begin{vmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{vmatrix}$$

$$=\begin{vmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{vmatrix}=+1.$$

当对称轴 C_n 平行于其他坐标轴时，也可类似地求出其旋转操作的变换矩阵．例如：当四次对称轴 (C_4) 与 X 轴重合并进行旋转操作时，所对应的变换矩阵为

$$C_4(90°)/\!/X\text{ 轴时:}\quad\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{pmatrix},$$

$$C_4^2(180°)/\!/X\text{ 轴时:}\quad\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix},$$

$$C_4^3(270°)/\!/X\text{ 轴时:}\quad\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{pmatrix},\ E.$$

这些变换矩阵所相应的行列式为

$$\begin{vmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{vmatrix}=+1.$$

同理，当 C_4 与 Y 轴重合并进行旋转操作时

$$C_4(90°)/\!/Y\text{ 轴}:\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\-1&0&0\end{pmatrix},$$

$$C_4^2(180°)/\!/Y\text{ 轴}:\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix},$$

$$C_4^3(270°)/\!/Y\text{ 轴}:\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}.$$

这些变换矩阵所相应的行列式为

$$\begin{vmatrix}0&0&1\\0&1&0\\-1&0&0\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\1&0&0\end{vmatrix}=+1.$$

对于平行于某些特殊方向的对称轴（C_n），也可类似地求出其旋转操作的变换矩阵．例如：当 $C_3/\!/[111]$ 方向时

$$C_3(120°):\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix},\ C_3^2(240°):\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix},\ E.$$

这些变换矩阵所相应的行列式为

$$\begin{vmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{vmatrix}=+1.$$

通过验证，所有对称轴（C_n）的旋转操作变换矩阵的行列式值均等于 +1，其通式可表示为

$$\begin{vmatrix}a_{11}&a_{12}&a_{13}\\a_{21}&a_{22}&a_{23}\\a_{31}&a_{32}&a_{33}\end{vmatrix}=+1,$$

这意味着，经过第一类对称元素的对称操作，即旋转操作后，坐标系不变，即原始坐标系为右手坐标系，操作后，仍为右手坐标系．

(E) 反轴对称操作的变换矩阵。反轴的对称操作是旋转和倒反的复合动作，并且两者合不可分。因此，反轴的对称操作变换矩阵可由相应的旋转操作变换矩阵与倒反操作的变换矩阵直接相乘而得到。当反轴 (I_n) 平行于 Z 坐标轴时，此旋转倒反的变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} -\cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & -\cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

式中 θ 为反轴所旋转的角度。 例如：当 $I_4(\bar{4})/\!/Z$ 轴并进行对称操作时，所相应的变换矩阵为

$$I_4^1[C_4(90°)\cdot i(i)],\ \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$I_4^2[C_4^2(180°)\cdot i(i)]=\sigma(\sigma),\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$I_4^3[C_4^3(270°)\cdot i(i)],\ \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$I_4^4[E,\ i(i)],\ \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

反轴对称操作变换矩阵所相应的行列式为

$$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$=-1$$

由上述可看出，倒反、反映和旋转倒反等的对称操作变换矩阵的行列式值均等于 -1，其通式可表示为

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = -1,$$

这表明了坐标系经过对称中心 (i)、对称面 (m) 和反轴 (I_n) 的对称操作后便发生了变化，即右手坐标系转变为左手坐标系了.

(F) 点群的表示. 晶体对称元素的对称操作可用相应的变换矩阵来表示，每一对称操作对应于一个矩阵，于是得出，对称操作的组合与其相应矩阵以相同方式的组合所得到的结论是一样的，因此，点群的表示可定义为由一组矩阵组成，而且它也一定是一个与点群 G 同构或同态的群. 例如，点群 C_{2v}-$mm2$ 的全部对称操作为

$$\{E,\ C_2(180)^\circ,\ \sigma(\sigma_u),\ \sigma(\sigma_v)\}.$$

若选用右手坐标系，代表作用于一个一般点(xyz)的变换矩阵则为

$$E:\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\quad C_2/\!\!/Z\ \text{轴}:\ \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

若 σ_u 与 XZ 坐标轴平面重合，$\sigma(\sigma_u)$: $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$.

若 σ_v 与 YZ 坐标轴平面重合，$\sigma(\sigma_v)$: $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$.

点群 C_{2v}-$mm2$ 的乘法表，见表 3.6.

容易证明，E，C_2，σ_u 和 σ_v 所相应的矩阵组合也一定适合 C_{2v}-$mm2$ 的乘法表，从而形成一个与 C_{2v}-$mm2$ 对应的四阶矩阵群，这样的矩阵群称为点群 C_{2v}-$mm2$ 的一个表示.

在点群 C_{2v}-$mm2$的乘法表中，$\sigma_u \cdot C_2 = \sigma_v$，而将相应的矩阵

表 3.6　点群 C_{2v}-$mm2$ 的乘法表

C_{2v}	E	C_2	σ_u	σ_v
E	E	C_2	σ_u	σ_v
C_2	C_2	E	σ_v	σ_u
σ_u	σ_u	σ_v	E	C_2
σ_v	σ_v	σ_u	C_2	E

相乘，可得到相同的结论

$$\underset{\sigma_u}{\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}}\underset{C_2}{\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}}=\underset{\sigma_v.}{\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}},$$

在点群 C_{2v}-$mm2$ 中，

$$[C_2(180°)]^2=[\sigma(\sigma_u)]^2=[\sigma(\sigma_v)]^2=E,$$

这一结论对于矩阵群也是正确的

$$\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}.$$

因此，两者的乘法表是通用的．在这里我们只考虑了在坐标系中任意点的对称变换，就可生成与 C_{2v}-$mm2$ 的对称操作相对应的四阶矩阵群．下面再列举一个对称性较高的点群 T-23 的一个表示的例子．

点群 T-23 所具有的对称性为 $4C_3 3C_2$．　4 个三次对称轴 C_3 对坐标为一般点 (x, y, z) 的 8 个变换矩阵为

$$C_3^{(1)}\quad C_3^1:\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 1 & 0 & 0\end{pmatrix},\quad C_3^2:\begin{pmatrix}0 & 0 & 1\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix},\quad E:\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$C_3^{(2)}\quad C_3^1:\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix},\ C_3^2:\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix},\ E.$$

$$C_3^{(3)}\quad C_3^1:\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix},\ C_3^2:\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix},\ E$$

$$C_3^{(4)}\quad C_3^1:\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix},\ C_3^2:\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix},\ E$$

任意一个三次对称轴 C_3 的对称操作: $C_3^2 = C_3^{-1}$，这表明它们的矩阵也应该是互逆的. $C_3^1 \cdot C_3^{-1} = C_3^1 \cdot C_3^2 = E$. 借助于上述 8 个变换矩阵，可以证明，取其中不同的 C_3 对称轴的任意两个变换矩阵相乘，其乘积一定生成一个 $C_2^{(x)}$ 对称轴的变换矩阵. 例如，取 $C_3^{(1)}$ 对称轴的对称操作 C_3^1 和 $C_3^{(3)}$ 对称轴的对称操作 C_3^2 相乘，即

$$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix},$$

其乘积矩阵为 $C_2^{(x)}$ 对称轴的变换矩阵.

若 $C_2^{(x)}$ 对称轴的变换矩阵和 $C_3^{(x)}$ 对称轴的 C_3^2 的变换矩阵相乘，即

$$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix},$$

其乘积矩阵为 $C_3^{(4)}$ 的 C_3^2 的变换矩阵.

若按照这种方法继续作下去时，就证明了上述 8 个变换矩阵可构成一个矩阵群. 因而，这就证明了矩阵群即为点群 T-23 的一个表示. 这个矩阵群中的矩阵是坐标点 (x, y, z) 的对称变换矩阵，而坐标点 (x, y, z) 称为这个表示的基，而表示的基是多种多样的，它可以是矢量、代数函数…等，因而任意一个点群的表示

数目是很大的，但由于它们之间存在着相似的变换，这样总可以通约为若干个确定的不可约表示.

(5) 点群的不可约表示及其特征标表

(A) 点群的不可约表示. 点群的不可约表示的数学基础是矩阵代数. 假定一个矩阵集合 $A, B, C, \cdots$，它是点群的一个表示. 若有一个以矩阵 X 表示的相似变换，使 $A, B, C, \cdots$ 变成在主对角线上较低阶的子矩阵，而在其他位置上的矩阵元均为零. 例如

$$X^{-1}AX = A' = \begin{pmatrix} A'_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & A'_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & A'_3 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & A'_4 & \cdots \end{pmatrix},$$

$$X^{-1}BX = B' = \begin{pmatrix} B'_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & B'_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & B'_3 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & B'_4 & \cdots \end{pmatrix},$$

$$X^{-1}CX = C' = \begin{pmatrix} C'_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & C'_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & C'_3 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & C'_4 & \cdots \end{pmatrix},$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

如果子矩阵 $A'_k, B'_k, C'_k, \cdots$ 是同阶的，那么，我们则说这种表示是可约的.

根据点群乘法表的要求

$$A \cdot B = C,$$

于是得到

$$X^{-1}AXX^{-1}BX = X^{-1}CX,$$

$$A' \cdot B' = C'.$$

但从矩阵的乘法规则. 可得

$$A'_k \cdot B'_k = C'_k,$$

则每一个子矩阵的集合 (A'_k, B'_k, C'_k, ···) 满足群乘法表的要求，故为群的表示。

如果找不到一个相似变换，能使一个表示的所有矩阵按上述方式而约简，则说这种表示是不可约的，但一般来说，任何表示都能约化为群的不可约表示。现以点群

$$C_{2v}\text{-}mm2 = G = \{E, C_2; \sigma_u, \sigma_v\}$$

的不可约表示为例来阐明群的不可约表示。在点群 C_{2v}-$mm2$ 中，如果我们选择 C_2 对称轴作为坐标系的 Z 轴，σ_u 对称面作为坐标平面 YZ，而 σ_v 对称面与坐标平面 XZ 重合，这样，在群 C_{2v} 的对称操作作用下，函数 (x, y, z) 的变换矩阵的集合为

$$\overset{E}{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \overset{C_2}{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \overset{\sigma_u}{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \overset{\sigma_v}{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}$$

也组成了矩阵群.

在这个矩阵集合中，所有矩阵仅在对角线上包含非零元素，而且这些非零元素不是 +1，就是 −1，归之为这种可约表示的每一矩阵均可以分解成 (1 × 1) 子矩阵，这些子矩阵组成群的不可约表示。群的可约表示不计其数，但其不可约表示的数目仅有有限的几种。在点群 C_{2v}-$mm2$ 中，对应于群元素的一维矩阵(1×1) 只可能有 4 组，组成了群的不可约表示，见表 3.7。

表 3.7　点群 C_{2v} 的不可约表示

C_{2v}	E	C_2	σ_u	σ_v
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(−1)	(−1)
B_1	(1)	(−1)	(1)	(−1)
B_2	(1)	(−1)	(−1)	(1)

在表 3.7 中，A，B 标志 C_2 对称轴对应的矩阵是 (+1) 或 (−1)，而下标 1 或 2 则标志 σ_u 对称面对应的矩阵是 (+1) 或

(-1).

点群的不可约表示的三个重要性质如下:

(i) 群的不可约表示的数目,等于该群中群类的数目.

(ii) 群的各个不可约表示的维数平方和等于该群的阶数. 例如,在点群 C_{2v}-$mm2$ 中, $1^2+1^2+1^2+1^2=4$.

(iii) 两个乘法表相同的同构群,它们给出相似的特征标表.

(B) 点群的不可约表示特征标表.现仅以点群 C_{2v}-$mm2$ 的不可约表示特征标表为例来作进一步的说明.点群 C_{2v}-$mm2$ 有四个群元素和四个群类,故一定有四个一维表示,这四个不可约表示概括了所有可能的不可约表示类型,这样,表 3.7 中的数组也是不可约表示的特征标,而其表 3.7 也就是点群 C_{2v}-$mm2$ 的不可约表示特征标表.

同样,每一个点群均有它相应的特征标表,而同构点群可给出相似的特征标表.

关于点群的不可约表示以及其特征标的性质,对研究分子结构、价键理论等方面均有着重要的作用,如欲进一步理解其原理及应用,可查阅有关专门著作.

(6) *点群与晶体宏观物理性能间的联系* 晶体对称性可以保证最好的原子结合方式贯彻在整个晶体中. 晶体在宏观物理性能中所表现出来的对称性,一定会继承它所属点群的对称性,而且还往往会因物理性能本身的张量性质而有所提高.

光在立方晶系晶体内传播时,光的速度在晶体内所有方向都是相同的,折射率在所有方向也都一样,因此人们称立方晶系晶体为光学均质体. 对于正方、三方和六方晶系晶体,光如沿着晶体的高次对称轴方向传播时,则并不发生双折射现象,这一在光学上均质的方向称为光轴. 因为正方、三方和六方晶系晶体都仅存在一个光轴,故称为光学上的单轴晶体. 当光不是沿着晶体的高次对称轴方向传播时,就会发生光的双折射现象,光速和折射率都会随着入射光的方向不同而改变. 在斜方、单斜和三斜晶系晶体中,均存在两个不发生光的双折射方向,因而也就有两个光轴,所有这样

的晶体都称为光学上的双轴晶体。

晶体的压电性、热释电性、旋光性和倍频效应等物理性质都是仅在某些特定的晶类内才能出现的. 在 32 种晶体学点群中，只有二十一种没有对称中心的点群，其中除 O-432 点群外，其余 20 种点群晶体都可能具有压电性，它们是： 1，2，m，222，$mm2$，4，422，$4mm$，$\bar{4}$，$\bar{4}2m$，3，32，$3m$，6，622，$6mm$，$\bar{6}$，$\bar{6}m2$，23 和 $\bar{4}3m$ 等二十种. 然而，并不是说，凡属于上述二十种点群的任何晶体都必定具有压电性，因为压电晶体首先应该是不导电的，而且必须是离子晶体或由络合离子组成的分子晶体. 具有热释电性的晶体，只能出现在那些仅具有一个极性轴的晶类和 C_1-1 及 C_s-m 晶类之中. 在 32 种晶体学点群中，仅有 10 种点群晶体才具有热释电性，它们是： 1，2，m，$mm2$，4，$4mm$，3，$3m$，6，$6mm$ 等 10 种点群. 具有对称中心的晶体，不可能具有旋光性. 在 32 种晶体学点群中，仅有 15 种点群晶体才可能具有旋光性，即：1，2，m，222，$mm2$，4，422，$\bar{4}$，$\bar{4}2m$，3，32，6，622，23，432 等点群. 在 32 种晶体学点群中，有对称中心的晶类不可能具有倍频效应，只有在无对称中心的点群晶体（除 432，622，422 外）才可能有倍频效应.

另外，晶体的力学性质、热导性、电导性、热膨胀和压缩性等宏观物理性质，均与晶体的对称性有联系. 在 32 种晶体学点群中，共有 11 种点群具有对称中心. 它们是：$\bar{1}$，$2/m$，mmm，$4/m$，$4/mmm$，$\bar{3}$，$\bar{3}2$，$6/m$，$6/mmm$，$m3$，$m3m$ 等 11 种点群. 晶体可看作是由一系列平行的面网组成，而面网的两侧对 X 射线的衍射具有相同的效应，因此，X 射线对晶体的衍射效应都呈现出对称中心，不管晶体本身是否具有对称中心，在 X 射线衍射劳厄图上都是中心对称，因此，根据劳厄图无法区分晶体有无对称中心. 例如：点群 C_2-2 或 C_s-m 由于加入一个对称中心，都会变成 C_{2h}-$2/m$ 点群，因此，所有单斜晶系晶体都具有相同的劳厄群——C_{2h}-$2/m$. 在 32 种点群中共有 11 种点群具有对称中心，这 11 种具有对称中心的点群称为劳厄群.

（7） 32 种晶体学点群及其性质 见表 3.8.

表 3.8

晶族	晶系	对称组合	点群符号（熊夫利斯-国际）	主导生殖对称元素的方向			阶数	物理效应				劳厄群
				a	b	c		旋光	压电	热电	倍频	
低级	三斜	C_1	C_1-1				1	+	+	+	+	$\bar{1}$
		(i)	C_i-$\bar{1}$				2	−	−	−	−	
	单斜	C_2	C_2-2		2		2	+	+	+	+	$2/m$
		(σ)	C_s-m		m		2	(+)	+	+	+	
		$C_2\cdot(\sigma)\cdot(i)$	C_{2h}-$2/m$		$2/m$		4	−	−	−	−	
	斜方	$3C_2$	D_2-222	2	2	2	4	+	+	−	+	mmm
		$C_2\cdot 2(\sigma)$	C_{2v}-$mm2$	m	m	2	4	(+)	+	+	+	
		$3C_2\cdot 3(\sigma)\cdot(i)$	D_{2h}-mmm	$2/m$	$2/m$	$2/m$	8	−	−	−	−	
中级	正方			c	a	a + b [110]						
		C_4	C_4-4	4			4	+	+	+	+	$4/m$
		I_4	S_4-$\bar{4}$	$\bar{4}$			4	(+)	+	−	+	
		$C_4\cdot(\sigma)\cdot(i)$	C_{4h}-$4/m$	$4/m$			8	−	−	−	−	
		$C_4\cdot 4C_2$	D_4-422	4	2	2	8	+	+	−	−	$4/mmm$
		$C_4\cdot 4(\sigma)$	C_{4v}-$4mm$	4	m	m	8	−	+	+	+	
		$I_4\cdot 2C_2\cdot 2m$	D_{2d}-$\bar{4}2m$	$\bar{4}$	2	m	8	(+)	+	−	(+)	
		$C_4\cdot 4C_2\cdot 5(\sigma)\cdot(i)$	D_{4h}-$4/mmm$	$4/m$	$2/m$	$2/m$	16	−	−	−	−	
	三方			c	a	−						
		C_3	C_3-3	3			3	+	+	+	+	3
		I_3	C_{3i}-$\bar{3}$	$\bar{3}$			6	−	−	−	−	
		$C_3\cdot 3C_2$	D_3-32	3	2		6	+	+	−	+	$3m$
		$C_3\cdot 3(\sigma)$	C_{3v}-$3m$	3	m		6	−	+	+	+	

表 3.8（续）

晶族	晶系	对称组合	点群符号（熊夫利斯-国际）	主导生殖对称元素的方向			阶数	物理效应				劳厄群
				c	a	–		旋光	压电	热电	倍频	
	方	$I_3 \cdot 3C_2 \cdot 3(\sigma)$	D_{3d}-$3m$	3	$2/m$		12	–	–	–	–	
				c	a	2a+b [210]						
		C_6	C_6-6	6	–	–	6	+	+	+	+	$6/m$
		I_6	C_{3h}-$\bar{6}$	$\bar{6}$	–	–	6	–	+	–	+	
级	六	$C_6 \cdot (\sigma) \cdot (i)$	C_{6h}-$6/m$	$6/m$	–	–	12	–	–	–	–	
		$C_6 \cdot 6C_2$	D_6-622	6	2	2	12	+	+	–	–	
	方	$C_6 \cdot 6(\sigma)$	C_{6v}-$6mm$	6	m	m	12	–	+	+	+	
		$I_6 \cdot 3C_2 \cdot 3(\sigma)$	D_{3h}-$\bar{6}2m$	6	m	2	12	–	–	–	–	$6/mmm$
		$C_6 \cdot 6C_2 \cdot 7(\sigma) \cdot (i)$	D_{6h}-$6/mmm$	$6/m$	$2/m$	$2/m$	24	–	–	–	–	
				a	a+b+c	a + b						
		$4C_3 \cdot 3C_2$	T-23	2	3	–	12	+	+	–	+	$m3$
高	立	$4C_3 \cdot 3C_2 \cdot 3(\sigma) \cdot (i)$	T_h-$m3$	$2/m$	3	–	24	–	–	–	–	
		$3C_4 \cdot 4C_3 \cdot 6C_2$	O-432	4	3	2	24	+	–	–	–	
级	方	$4C_3 \cdot 3I_4 \cdot 6(\sigma)$	T_d-432	4	3	m	24	–	+	–	+	
		$3C_4 \cdot 4C_3 \cdot 6C_2 \cdot 9(\sigma) \cdot (i)$	O_h-$m3m$	$4/m$	3	$2/m$	48	–	–	–	–	

§ 3.3 平 移 群

晶体结构基元的周期性可用点阵的平移群来描述，不管是直线点阵、平面点阵或是空间点阵的所有平移矢量的集合，均构成一

个平移群．空间点阵的平移群可表示为

$$\mathbf{T}_{m,n,p}=[T(\mathbf{a})]^m[T(\mathbf{b})]^n[T(\mathbf{c})]^p=T(m\mathbf{a}+n\mathbf{b}+p\mathbf{c}),$$

式中 $m, n, p=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$；**a**, **b**, **c** 均为单位矢量，称为基矢．

不难证明，$\mathbf{T}_{m,n,p}$ 符合成群的条件，而且它是一个无限群．

$\mathbf{T}_{m,n,p}$ 的缔合律为矢量加法，且具有群的封闭性；它的恒等元素为零，而其逆元素为相应矢量的反伸．

点阵与相应的平移群之间，存在着如下两个对应关系：

(1) 从点阵中某一阵点指向其中任意阵点的矢量必为平移群所包括无遗，这就体现出群的封闭性．

(2) 以点阵中任一阵点为原点时，平移群中每一个矢量都指向点阵中的一个阵点．

晶体结构是一种空间点阵图象．空间点阵可由三个不在同一平面内的点阵直线来决定，因而，任何一个平移群都可由三个不共面的点阵直线之组合来予以表征，因此，如果我们确定出了一切可能的空间点阵类型，自然地也就导出了空间点阵中一切可能存在的平移群．

3.3.1 空间点阵类型与晶系的关系

确定空间点阵单位的类型，实际上就是在空间点阵中，如何选取平行六面体单位的问题，但在空间点阵中可以有无限多个划分平行六面体单位的方式，然而要想划分出既可用来描述晶体结构基元排列的周期性、又能适应阵点的对称性的平行六面体单位，确实是有限的．布喇菲 (A. Bravis) 规定了选取平行六面

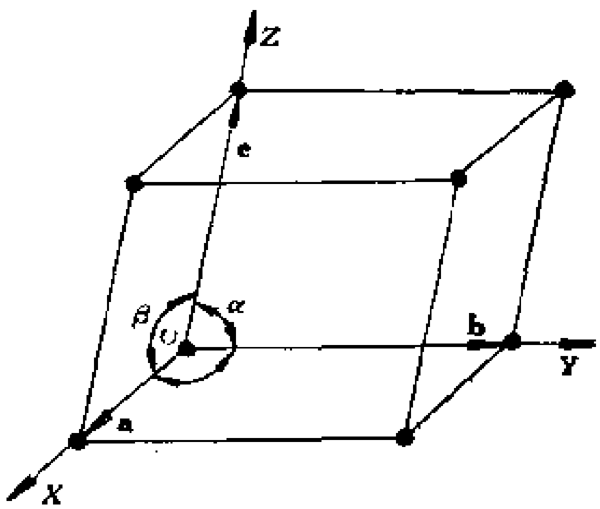


图 3.20 晶体点阵常数示意图．

体单位的三条原则：

（1）所选取的平行六面体单位必须能够充分地反映出空间点阵的点群与平移群。

（2）在满足（1）的条件下，应该使所选取的平行六面体单位的棱与棱之间的角度关系尽可能等于直角。

（3）在满足（1），（2）的两个条件下，所选取的平行六面体单位体积应为最小。

根据布喇菲提出的这三条原则，在空间点阵中，划分平行六面体单位的类型只有7种，而且这七种类型与七个晶系相对应，每一

表3.9 空间点阵的七种类型与七个晶系的对应关系

晶系	点阵类型（单位平行六面体的形状）	阵点对称性	点阵常数
立方（等轴）	轴单位：$\|\mathbf{a}\| = \|\mathbf{b}\| = \|\mathbf{c}\|$ 轴角：$\alpha = \beta = \gamma = 90°$ 坐标原点：$O(000)$	O_h-$m3m$	$\|\mathbf{a}\|$
正方（四方）	轴单位：$\|\mathbf{a}\| = \|\mathbf{b}\| \neq \|\mathbf{c}\|$ 轴角：$\alpha = \beta = \gamma = 90°$ 坐标原点：$O(000)$.	D_{4h}-$4/mmm$	$\|\mathbf{a}\|$，$\|\mathbf{c}\|$
六方	$\|\mathbf{a}\| = \|\mathbf{b}\| \neq \|\mathbf{c}\|$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$，$O(000)$	D_{6h}-$6/mmm$	$\|\mathbf{a}\|$，$\|\mathbf{c}\|$
三方	(R) $\|\mathbf{a}\| = \|\mathbf{b}\| = \|\mathbf{c}\|$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$，$O(000)$	D_{3d}-$\bar{3}m$	$\|\mathbf{a}\|$ α
斜方	$\|\mathbf{a}\| \neq \|\mathbf{b}\| \neq \|\mathbf{c}\|$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ $O(000)$	D_{2h}-mmm	$\|\mathbf{a}\|$，$\|\mathbf{b}\|$，$\|\mathbf{c}\|$
单斜	$\|\mathbf{a}\| \neq \|\mathbf{b}\| \neq \|\mathbf{c}\|$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta > 90°$，$O(000)$	C_{2h}-$2/m$	$\|\mathbf{a}\|$，$\|\mathbf{b}\|$，$\|\mathbf{c}\|$. β
三斜	$\|\mathbf{a}\| \neq \|\mathbf{b}\| \neq \|\mathbf{c}\|$， $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$ $O(000)$ （任意形状）	C_i-$\bar{1}$	$\|\mathbf{a}\|$，$\|\mathbf{b}\|$，$\|\mathbf{c}\|$ α，β

种平行六面体单位的对称性等于对应晶系中最高对称类型。每一种平行六面体单位的形状与大小可用平行六面体单位的棱长（轴单位）$|\mathbf{a}|$，$|\mathbf{b}|$，$|\mathbf{c}|$ 和这些棱之间的夹角(轴角) α，β，γ 来标记，如图 3.20 所示。

一般地，称 $|\mathbf{a}|$，$|\mathbf{b}|$，$|\mathbf{c}|$；α，β，γ 为点阵常数，也称为晶格常数或晶(单) 胞常数． 空间点阵的七种类型与七个晶系的相应关系见表 3.9。

同一晶系的晶体，不管其对称性的高低，而相应点阵的对称性是一样的，总可选择出同样形状的平行六面体单位，见表 3.9 中·但由于构成晶体结构基元的对称性有高有低，致使在晶(单)胞形状一样的同一晶系晶体中，其晶体结构的对称性会从最高对称性的点群到最低对称性的点群的范围内是不一致的。

3.3.2 14 种布喇菲点阵型式

14 种布喇菲点阵型式对应于14种平移群。

上述 7 种点阵类型共含有 14 种不同型式，在这 14 种点阵型式中，根据阵点在平行六面体单位中分布的数目和位置不同，可分为如下四种情况：

（1） *初基点阵* (*P*) 阵点只分布在平行六面体单位的 8 个顶点位置，而每一个阵点同时为 8 个平行六面体单位所共有，因此，每一个平行六面体单位只占有一个阵点。

（2） *底心点阵* (*C*，*A* 或 *B*) 这种点阵型式除了在平行六面体单位的每一个顶点位置上均占有阵点外，还在一对面中心各附加一个阵点，此面中心的阵点为两个共面的平行六面体单位所共有，因此，每一个平行六面体共占有两个阵点。

（3） **体心点阵** (I) 这种点阵型式除了在平行六面体单位的每个顶点位置上存有阵点外，还在体中心处附加一个阵点，因此，这种点阵型式共占有两个阵点。

（4） *面心点阵* (*F*) 这种点阵形式除了在平行六面体单位的 8 个顶点位置上均存有阵点外，在每一个面中心处均附加一个阵

点，而每一个面中心阵点均为两个共面的平行六面体单位所共有，因此，这一个平行六面体单位共占有 4 个阵点。

七个晶系所对应的七种点阵类型均各占有一个阵点，称为初基点阵 (P)，而底心点阵或侧面心点阵、体心点阵和面心点阵均是在初基点阵 (P) 中附加了阵点而导出来的。这种均含有两个以上阵点的单位称为非初基点阵，这是为了保证充分符合选取平行六面体单位的布喇非原则前提下所经常采用的点阵单位。各种非初基点阵在晶系中的分布，见表 3.10。

表 3.10　非初基点阵在七个晶系中的分布

晶系 \ 非初基点阵	底心 (C)	体心 (I)	面心 (F)
三斜	同 p 点阵	同 p 点阵	同 p 点阵
单斜	阵点坐标位置 $\left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$	同底心 (C) 点阵	同底心 (C) 点阵
斜方	阵点坐标位置 $\left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$	阵点坐标位置 $\left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$	阵点坐标位置 $\left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0;\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2};\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$
正方(四方)	同 p 点阵	阵点坐标位置 $\left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$	同体心 (I) 点阵
三方	不可能	同初基点阵 (R)	同 R 点阵
六方	三个六方 p 点阵并合成 C 点阵	不可能	不可能
立方(等轴)	不可能	阵点坐标位置 $\left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$	阵点坐标位置 $\left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0;\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2};\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$

在空间点阵中，所以能够归属于14种点阵型式的道理为

（1）对于平行六面体单位而言，所附加的阵点只能在它的面中心或体中心的位置．不然它将和空间点阵规律相违背，即破坏了点阵的周期性．

（2）某些点阵型式不可能出现在某些晶系中，否则就破坏了该晶系点阵的对称性．例如：在立方晶系中，不可能存在着立方底心点阵．

（3）如果所选取的平行六面体单位不是最小，则会出现重复．例如：在正方晶系中，正方底心点阵 C 可转换到正方初基点阵 P．正方面心点阵 F 可转换为正方体心点阵 I．因此，在正方晶系中只存在 P 点阵与 I 点阵两种型式．正方初基点阵 P 是完全符合选取点阵的三条原则，但在正方体心点阵 I 中，所选取的最小体积不是一个正方初基点阵 P 单位，而是一个带有体心阵点的复单位，这是因为在正方体心点阵 I 中，选取初基点阵 P 单位不是一个正方体单位的缘故．因此，在正方晶系中，正方 P 与正方 I 是截然不同的两种点阵单位的型式．

同样的道理可以说明在立方晶系中只有三种点阵型式，即立方初基点阵 P、立方体心点阵 I 和立方面心点阵 F，它们的单位都是立方体单位．对于六方晶系而言，仅有六方点阵 P．考虑到 C_6 的对称性，而又不违反空间点阵的规律性，所选取的单位只可能是由 3 个呈菱方柱形的初基点阵 P 拼合而成的六方底心点阵 C（见表 3.10），其中每一个初基点阵 P 的特点为

$$|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| \neq |\mathbf{c}|,\ \alpha = \beta = 90^\circ,\ \gamma = 120^\circ.$$

对于三方晶系而言，只有三方菱面体单位 R（Rhombohadral），三方底心点阵 C 与晶系的对称性不符，而三方体心 I 和面心 F 则都可以变换为初基点阵 R．对于斜方晶系而言，存在着斜方 P，斜方 C（对于 C_{2v}-$mm2$ 点群还有 A 侧面心点阵），斜方 I，斜方 F 等四种点阵型式．对于单斜晶系而言，存在着单斜 P 和单斜 C 两种点阵型式，单斜 A 侧面心等于其 C 底心，单斜 B 侧面心点阵可变换成体积减小一半的单斜初基点阵 P，单斜体心 I 和面心点阵 F 分别可转换成体积不变和体积减小一半的单斜底心点阵 C．三斜晶系的

晶体对称性最低，任意一个初基点阵 P 都符合布喇菲所规定的三条原则，因此只有一种初基点阵 P 的型式。

在晶体结构中，除了以上 14 种空间点阵型式外，不可能再出现其他型式的点阵，但六方底心点阵 C 可以变换成具有双重体心的三方点阵 R，如图 3.21 所示。

若六方底心点阵 C 的单位平行六面体的三个基矢为 $\mathbf{a}_c$，$\mathbf{b}_c$ 和 $\mathbf{c}_c$，而三方 R 点阵的平行六面体的三个基矢为 $\mathbf{a}_R$，$\mathbf{b}_R$ 和 $\mathbf{c}_R$（见图 3.21），这两种基矢间的换算关系为

$$\mathbf{a}_R = \mathbf{a}_C + \mathbf{c}_C,$$
$$\mathbf{b}_R = \mathbf{b}_C + \mathbf{c}_C,$$
$$\mathbf{c}_R = -\mathbf{a}_C - \mathbf{b}_C + \mathbf{c}_C,$$

且两者的体积相等。

与此同时，三方初基点阵 R 可以变换成具有双重体心的菱方柱形点阵，如图 3.22 所示。

若三方初基点阵 R 的平行六面体的 3 个基矢为 $\mathbf{a}_R$，$\mathbf{b}_R$ 和 $\mathbf{c}_R$，而具有双重体心的菱方柱形点阵的平行六面体的三个基矢 $\mathbf{a}_C$，$\mathbf{b}_C$ 和 $\mathbf{c}_C$（见图 3.22）两者基矢间变换关系为

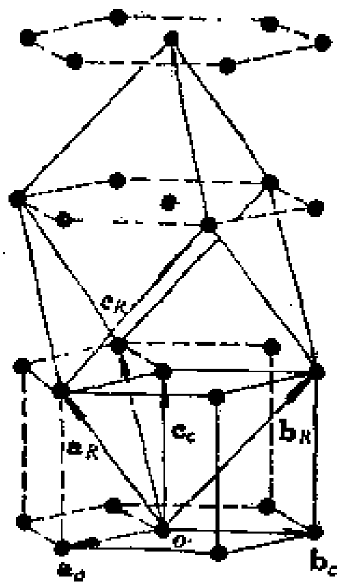


图 3.21　六方点阵 C 变换成双重体心的三方点阵 R.

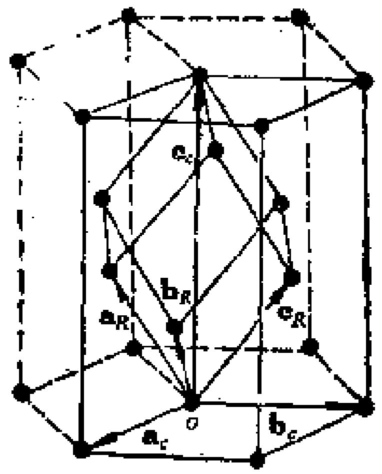


图 3.22　三方点阵 R 变换成具有双重体心的菱方柱形点阵.

$$\mathbf{a}_C = \mathbf{b}_R - \mathbf{c}_R,$$
$$\mathbf{b}_C = \mathbf{c}_R - \mathbf{a}_R,$$
$$\mathbf{c}_C = \mathbf{a}_R + \mathbf{b}_R + \mathbf{c}_R,$$

且后者的体积为前者的 3 倍.

上述两种基矢相互变换关系的事实表明，任何六方点阵均可按三方点阵的型式来划分，而任何三方点阵也均可按六方点阵的型式来划分.

不同的点阵型式虽然只有 14 种，但晶体结构是多种多样的，14 种点阵的平行六面体单位与能够充分地反映晶体结构的最小单位的晶胞的含义是不同的. 晶胞是有具体物质内容的；而点阵的平行六面体单位是抽象的，它只能用来描述晶胞排列的周期性，因此，它仅具有几何意义而无物质内容. 但两者又是相辅相成的，一个晶胞的形状与大小可由晶胞常数(也称单胞常数)来决定，晶体常数与点阵平行六面体单位的点阵常数(又称晶格常数)的定义是相似的，而且具体的数值也是完全相等的.

§ 3.4 空 间 群

晶体结构可视为一种无限的点阵图象. 由晶体结构的对称性元素或其对称操作所组合的对称群称为空间群. 晶体结构的对称元素相互组合的结果或其对称操作的集合，共得 230 种空间群. 任何一个空间群都必定包含着一个平移群，因此，构成空间群的所有对称元素都按照着周期重复的规律无限地配置在整个空间点阵图象中. 晶体结构的对称性决定于它的空间群，利用晶体的衍射效应，可以得出它的空间群.

3.4.1 晶体的微观对称元素

晶体结构中，除了有宏观对称元素外，尚存有点阵、螺旋轴和滑移面等微观对称元素.

(1) 点阵　点阵的对称操作是平移. 点阵图象平移后，其中

的每一个阵点可保持原样不动。平移必然为无限对称图象所具有的特性。点阵图象所形成的平移群，必然是一个无限群。

(2) **螺旋轴(n_s)** 螺旋轴的符号为 n_s，n 为轴次，s 为小于 n 的正整数。螺旋轴 n_s 的对称操作为旋转与平移的复合操作。当对称图象围绕螺旋轴 n_s 旋转一定角度后，继而沿轴的平行方向平移一定的距离，可使其对称图象的等同部分重合。由于受晶体点阵结构规律性的制约，所能出现的螺旋轴的轴次 n 只可能为 1，2，3，4，6 等五种，相应的基转角 α 为 360°，180°，120°，90°，60°。旋转后所平移的矢量为 $\boldsymbol{\tau}=\frac{s}{n}\mathbf{t}$，$\mathbf{t}$ 为与平移矢量 $\boldsymbol{\tau}$ 相平行的单位矢量，称为基矢。

表 3.11 螺旋轴(n_s)及其相应的基本操作

轴次	国际符号	基本对称操作	备 注
1	1	$C(2\pi)\cdot T(\mathbf{t})$	$\mathbf{t}$ 为点阵的基矢
2	2_1	$C\left(\frac{2\pi}{2}\right)\cdot T\left(\frac{1}{2}\ \mathbf{t}\right)$	
3	3_1	$C\left(\frac{2\pi}{3}\right)\cdot T\left(\frac{1}{3}\ \mathbf{t}\right)$	同方向旋转
	3_2	$C\left(\frac{2\pi}{3}\right)\cdot T\left(\frac{2}{3}\ \mathbf{t}\right)$	
4	4_1	$C\left(\frac{2\pi}{4}\right)\cdot T\left(\frac{1}{4}\ \mathbf{t}\right)$	
	4_2	$C\left(\frac{2\pi}{4}\right)\cdot T\left(\frac{1}{2}\ \mathbf{t}\right)$	
	4_3	$C\left(\frac{2\pi}{4}\right)\cdot T\left(\frac{3}{4}\ \mathbf{t}\right)$	
6	6_1	$C\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{1}{6}\ \mathbf{t}\right)$	
	6_2	$C\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{2}{6}\ \mathbf{t}\right)$	
	6_3	$C\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{3}{6}\ \mathbf{t}\right)$	
	6_4	$C\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{4}{6}\ \mathbf{t}\right)$	
	6_5	$C\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{5}{6}\ \mathbf{t}\right)$	

螺旋轴 (n_s) 的基本对称操作可表示为

$$C\left(\frac{2\pi}{n}\right)\cdot T\left(\frac{s}{n}\mathbf{t}\right)$$

螺旋轴 (n_s) 的对称群为

$$\left[C\left(\frac{2\pi}{n}\right)\cdot T\left(\frac{s}{n}\mathbf{t}\right)\right]^p,$$

其中 $p=0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots$. 在这种对称群中所包含的平移群为

$$\left[T\left(2\frac{s}{n}\mathbf{t}\right)\right]^p,$$

其中 $p=0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots$.

晶体结构中可能存在的螺旋轴 (n_s) 和相应的基本对称操作，见表 3.11.

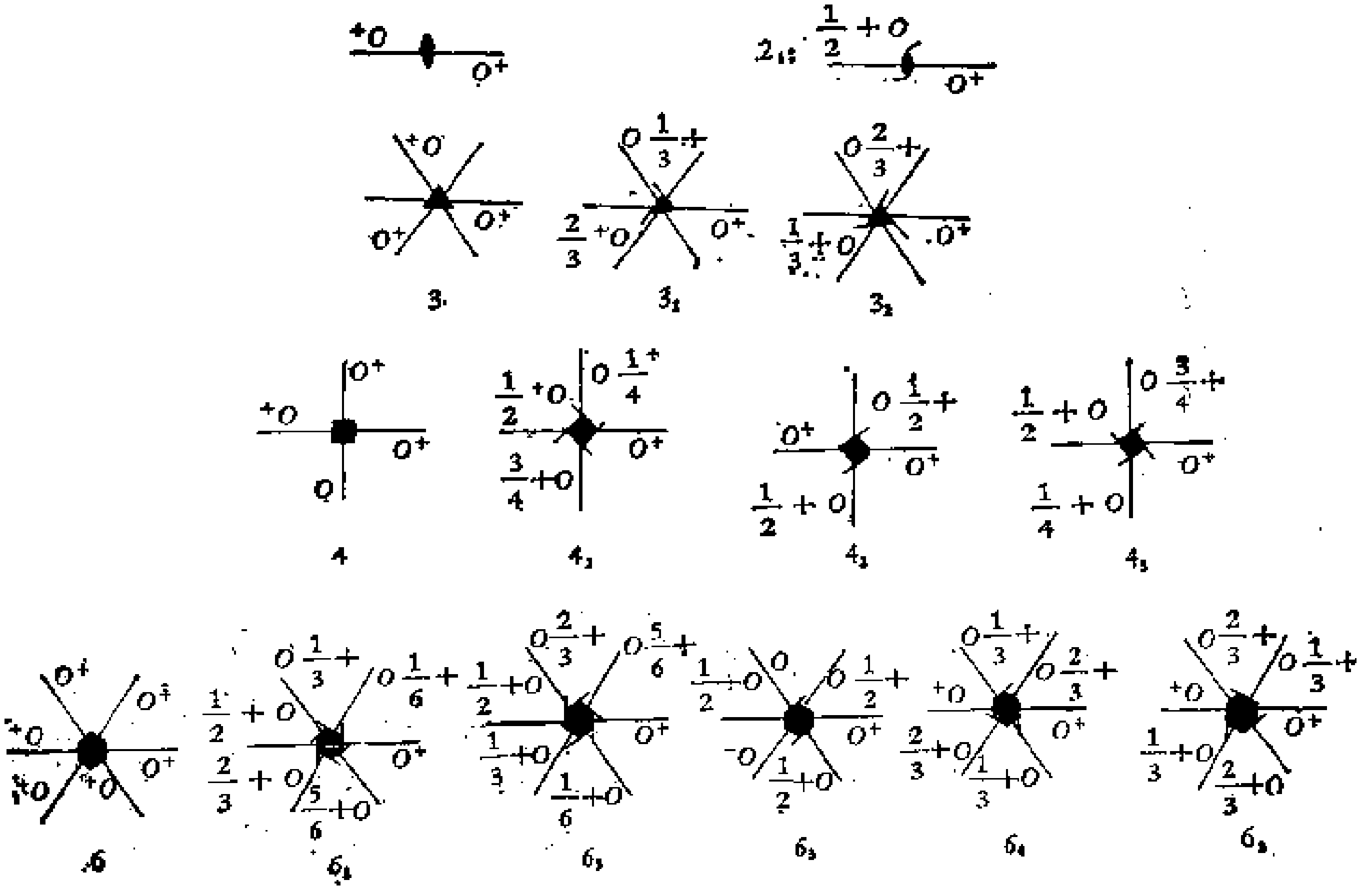


图 3.23 螺旋轴 (n_s) 的对称操作效果.

通常规定，在同轴次的螺旋轴n_s中，凡$s \leqslant \frac{n}{2}$者，称这样的螺旋轴(n_s)为右旋螺旋轴．凡$\frac{n}{2} < s < n$者，称这样的螺旋轴(n_s)为左旋螺旋轴．凡$s = \frac{n}{2}$者，螺旋轴的左、右旋转是等效的，这样的螺旋轴(n_s)无左右旋之分，称为中性螺旋轴。

各种螺旋轴(n_s)的对称操作效果，如图3.23所示。

(3) **滑移面**　滑移面的对称操作为反映和平移的复合操作，其基本对称操作可表示为

$$M[\sigma(\sigma)\boldsymbol{\tau}],$$

$\boldsymbol{\tau}$为平移矢量．滑移面的对称群为

$$\{M[\sigma(\sigma), \boldsymbol{\tau}]\}^P,$$

其中，$P = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots$．拥有滑移面的对称图象为一

表3.12　滑移面的类型

国际符号	平移矢量$\boldsymbol{\tau}$	基本对称操作	备　注
a	$\frac{1}{2}\mathbf{a}$	$\sigma(\sigma)\cdot\tau\left(\frac{1}{2}\mathbf{a}\right)$	$\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ 为单位矢量
b	$\frac{1}{2}\mathbf{b}$	$\sigma(\sigma)\cdot\tau\left(\frac{1}{2}\mathbf{b}\right)$	
c	$\frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\sigma(\sigma)\cdot\tau\left(\frac{1}{2}\mathbf{c}\right)$	
n	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$	$\sigma(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})\right]$	
	$\frac{1}{2}(\mathbf{b}+\mathbf{c})$	$\sigma(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{2}(\mathbf{b}+\mathbf{c})\right]$	
	$\frac{1}{2}(\mathbf{c}+\mathbf{a})$	$\sigma(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{2}(\mathbf{c}+\mathbf{a})\right]$	
d	$\frac{1}{4}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$ $\frac{1}{4}(\mathbf{b}+\mathbf{c})$ $\frac{1}{4}(\mathbf{c}+\mathbf{a})$	$\sigma(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{4}(\mathbf{a}+\mathbf{b})\right]$ $\sigma(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{4}(\mathbf{b}+\mathbf{c})\right]$ $\sigma(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{4}(\mathbf{c}+\mathbf{a})\right]$	

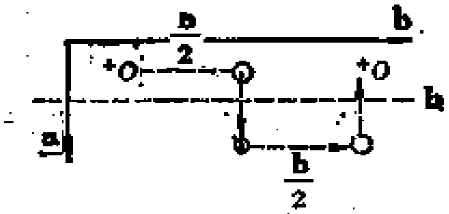
个点阵图象，因此，在滑移面对称群中的平移群为

$$[T(2\tau)]^{p},$$

其中 $P=0, \pm 1, \pm 2, + \cdots$.

在晶体结构中，按照反映后平移矢量的不同，可将滑移面分为5种，见表 3.12.

b 滑移面与 n 滑移面的滑移图象如图 3.24 所示.


(A) b 滑移面

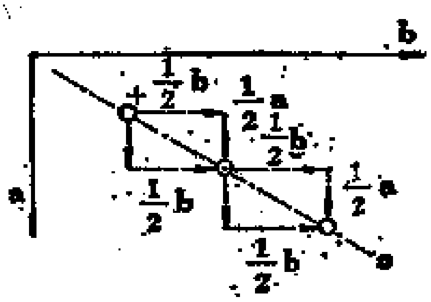

(B) n 滑移面

图 3.24 b 滑移面与 n 滑移面的滑移图象.

3.4.2 晶体结构的对称元素组合

(1) 两个平行对称面 (σ_1) 和 (σ_2) 的组合　两个相互平行的对称面 (σ_1) 和 (σ_2) 的连续操作之和，相当于一个平移操作，其平移距离 $|\mathbf{T}|$ 为对称面 (σ_1) 和 (σ_2) 间距 d 的 2 倍，即

$$\sigma(\sigma_1) /\!/ \sigma(\sigma_2)=\mathbf{T}(\tau), \quad |\mathbf{T}|=2d,$$

其对称图象，如图 3.25 所示.

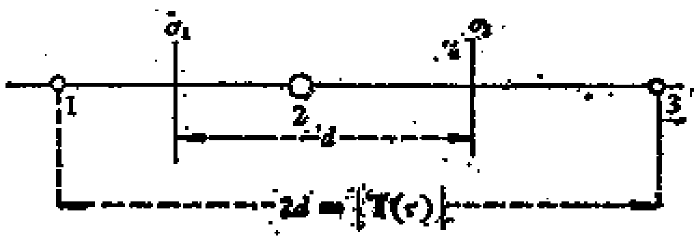


图 3.25 平行对称面 (σ_1) 和 (σ_2) 的组合.

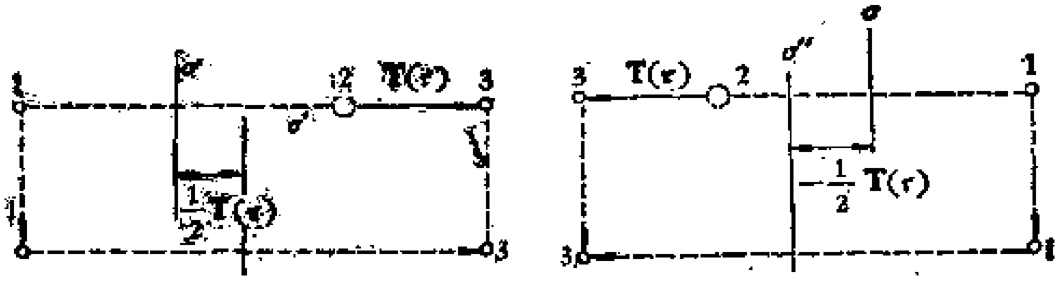
(2) 对称面 (σ') 或 (σ'') 的产生　对称面 (σ) 与垂直于它的平移 $\mathbf{T}(\tau)_{\perp}$ 相组合时，必然产生与此对称面 (σ) 平行的对称面 (σ') 或 (σ'')，即

$$\sigma(\sigma)\cdot \mathbf{T}(\tau)_{\perp}=\sigma(\sigma'),$$

或者

$$\mathbf{T}(\tau)_{\perp}\sigma(\sigma)=\sigma(\sigma''),$$

所对应的对称图象，如图 3.26 所示.



(A) $\sigma(\sigma)\ \mathbf{T}=\sigma(\sigma')$　　(B) $\mathbf{T}(\tau)\ \sigma(\sigma)=\sigma(\sigma'')$

图 3.26 $(\sigma)\cdot\mathbf{T}_{\perp}$ 的组合定理.

(3) 对称面 (σ) 与其斜交平移 $\mathbf{T}(\tau)$ 的组合　平移 $\mathbf{T}(\tau)$ 可分解成为

$$\mathbf{T}(\tau)=\mathbf{T}'(\tau)+\mathbf{T}''(\tau),$$

式中 $\mathbf{T}'(\tau)\perp\sigma$, $\mathbf{T}''(\tau)/\!/\sigma$.

这样，在离开对称面 (σ) 法线方向 $\frac{1}{2}\mathbf{T}'(\tau)$ 处又产生一个对称面 (σ')，再与 $\mathbf{T}''(\tau)$ 相组合，对称面 (σ') 就变成滑移面了，如图 3.27 所示.

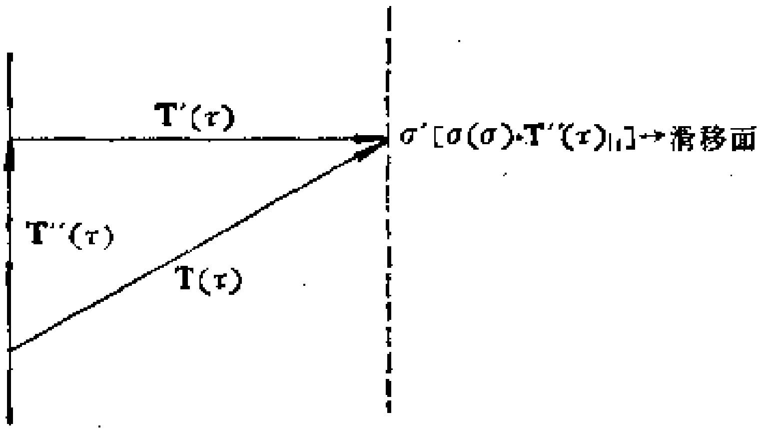


图 3.27 (σ) 与其斜交平移 $\mathbf{T}(\tau)$ 组合定理.

(4) 对称轴 $C'_n(\beta)$ 或 $C''_n(\beta)$ 的产生　对称轴 $C_n(\alpha)$ 与其垂

直的平移 $\mathbf{T}(\tau)_{\perp}$ 相组合时，必然产生另外的对称轴 $C'_n(\beta)$ 或 $C''_n(\beta)$ 即

$$C_n(\alpha)\cdot\mathbf{T}(\tau)_{\perp}=C'_n(\beta),$$

或者

$$\mathbf{T}(\tau)\cdot C_n(\alpha)=C''_n(\beta).$$

这时，$\alpha=\beta$ 的情形如图 3.28 所示。

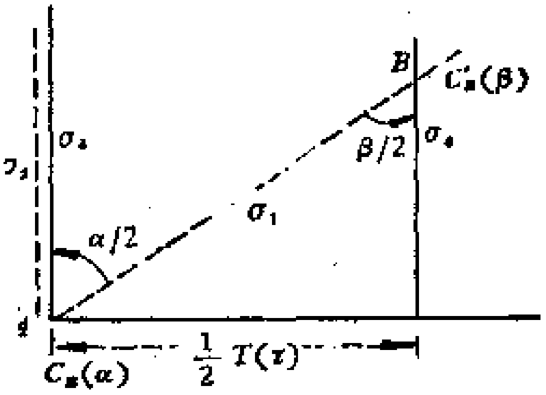


图 3.28 $C_n(\alpha)\cdot\mathbf{T}(\tau)_{\perp}$ 的组合定理.

在这里我们将 $C_n(\alpha)$ 的对称操作看作是相交为 $\alpha/2$ 的两对称面 (σ_1)，(σ_2) 的连续对称操作之和，而 $\mathbf{T}(\tau)$ 看作是相距为 $\frac{1}{2}T(\tau)$ 的两个平行对称面 (σ_3)，(σ_4) 的连续操作之和，而且 (σ_2) 与 (σ_3) 重合在一起.

(5) **螺旋轴 n_t 的产生** 对称轴 (n) 与斜交平移

$$\mathbf{T}(\tau)=\mathbf{T}(\tau)_{\perp}+\mathbf{T}(\tau)_{\parallel}$$

组合的结果，必然产生一螺旋轴 n_t.

总之，晶体结构的对称元素相组合时必然产生新的对称元素，这样原始对称元素与新产生对称元素相互成对称配置，而其对称操作的集合，就构成了无限对称图形的对称群，即空间群.

3.4.3 点群与空间群的同形性

晶体外形的对称性仅有 32 个点群，而晶体结构的对称性却有 230 种空间群. 晶体外形的对称性是晶体结构对称性的外在反映. 属于同一点群的晶体不一定就属于同一空间群。换言之，空间群不同的几种晶体，可以属于同一点群，这是由于晶体结构的对称性反映到晶体外形上来时，晶体结构对称性中所包含的平移群，都被它的均匀性所掩盖的缘故. 例如：当晶体结构中具有四次对称轴时，则不管它是宏观出现的普通四次对称轴，或者是四次螺旋轴，在围绕该轴旋转 90° 的四个方向中，晶体所表现出的宏观物理

性能都是一样的，而且把观测位置沿着轴移动一段距离，其所观测到的宏观物理性能也应当是不变的．这样的两个相互平行的普通的四次对称轴和四次螺旋轴，它们各自的基本对称操作X和Y存在着如下关系：

$$X = T(\mathbf{t})Y,$$

式中$T(\mathbf{t})$为一平移矢量．当$T(\mathbf{t})$表现在宏观物理性能上来时，它就失去作用．X与Y称为同形的两个对称操作．基本对称操作同形的两个对称元素，称为同形对称元素．上述的普通四次对称轴与四次螺旋轴是两个同形的对称元素．同理，两个相互平行的同轴次的普通对称轴与螺旋轴是同形的对称元素．两个相互平行的普通对称面与滑移面也是同形的对称元素，两个平行的同轴次的反轴或两个对称中心均为同形的对称元素．

若某一定点群G中每一对称操作都有同形对称操作在某一定空间群Γ中，而此一定空间群Γ中的每一对称操作也均有同形对称操作在此对应点群G中，则称此点群G和空间群Γ为两个互为同形的对称群．例如：　点群C_{2h}-$2/m$和空间群C_{2h}^2-$P_{2_1/m}$称为两个互为同形的对称群．

当晶体结构的对称性反映到晶体的宏观物理性质和外形上来时，平移操作就失去作用．可以这样设想，将晶体结构中同方向的无数个对称元素平移汇聚，使其最少相交于一点，这样，晶体的空间群与一定的点群同形，但每一点群又可以有若干个同形空间群．例如：　点群C_{2h}-$2/m$就有6个同形的空间群：C_{2h}^1-$P_{2/m}$，C_{2h}^2-$P_{2_1/m}$，C_{2h}^3-$C_{2/m}$，C_{2h}^4-$P_{2/c}$、C_{2h}^5-$P_{2_1/c}$和C_{2h}^6-$C_{2/c}$等6个空间群．32种点群总共具有230种同形空间群，而230种空间群仅具有32种同形点群．

3.4.4　推引空间群

关于推引230种空间群的工作，早在1890年就由俄国晶体学家费多罗夫（Е. С. Фёдоров）完成，其后又由德国科学家熊夫利斯（A. Schöenflies）和英国学者巴罗（W. Barlow）分别在1891

年和 1894 年利用不同推引方法，独立地得出了相同的结果. 230 种空间群的两种表达方式(即对称元素系与等效点系)均已收集在《X 射线晶体学国际表》第一卷中.

如果根据群论理论来系统地推引 230 种空间群时，不仅工作量很大，而且前人早已完成这项工作，现在就没有必要来进行这一项工作，但对于晶体生长工作者来说，为了能够更清楚地理解空间群的投影图象，了解与掌握推引空间群的原理与方法，亲自去推引一下则是完全有益的. 一般所采用的推引空间群方法，大多首先是通过推引简单点群(只含有一个对称元素的)同形的空间群，然后再来推引与复杂点群同形的空间群. 但必须指出的是，在推引过程中，既要避免遗漏，又要避免重复.

(1) 推引与简单点群同形的空间群　属于同一点群的晶体，它们的空间群可以有所不同. 首先是它们的空间群中的平移群可以不同，其次是空间群中的对称元素(宏观与微观的)系也可以不同. 现举出下述例子进行说明.

例 1　点群 C_2-2 同形的空间群.

点群 C_2-2 属于单斜晶系，在该晶系中仅有两种型式的平移群，即单斜初基点阵 P 与单斜底心点阵 C 两种. 在晶体结构中存在的二次对称轴可以是普通的二次对称轴 (2)，也可以是二次螺旋轴 (2_1). 将该晶系的初基点阵 P 和底心点阵 C 与点群 2 的同形对称元素 2, 2_1 相组合后，仅能得到 3 种同形空间群，即

$$P2,\ P2_1,\ C2(C2_1)$$

三种. 它们的投影平面图象如图 3.29 所示.

例 2　与点群 C_4-4 同形的空间群

点群 C_4-4 属于正方晶系，正方晶系有两种点阵，即正方 P 和正方 I 两种. 四次对称轴在晶体结构中可以是普通四次对称轴 (C_4) 和三种四次螺旋轴 4_1，4_2 和 4_3. 将正方 P 和正方 I 与 4，4_1，4_2 和 4_3 对称性轴组合后，重复的组合合并为一种，这样共得到 6 种空间群，即：$P4$，$P4_1$，$P4_2$，$P4_3$ 和 $I4(I4_2)$，$I4_1(I4_3)$ 等 6 种.

现在我们再来利用群论的同形陪集与对称元素的组合原理来

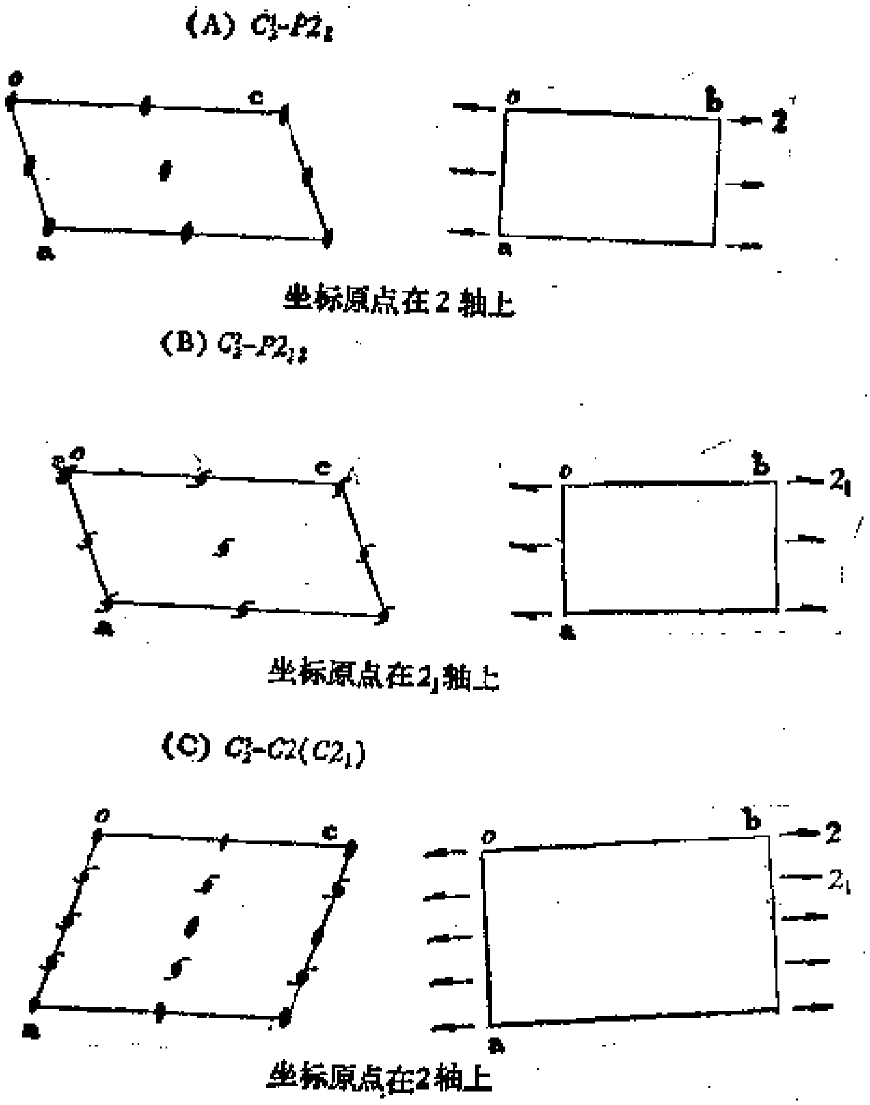


图3.29 点群 C_2-2 同形的空间群.

论证正方 P 点阵与普通四次对称轴组合成空间群 $P4$ 的过程. 现设空间群 $P4$ 的对称元素系有一个四次对称轴通过坐标系原点(0, 0), 则这个对称轴的 4 个对称操作所形成的对称群为

$$G = \{E,\ 4^1(0,0),\ 4^2(0,0),\ 4^3(0,0)\}.$$

群 G 中的四次对称操作必在空间群 $P4$ 中代表下列 4 个同形陪集:

$$\{T\} = T(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}),$$

$$\{T\}4^1(0,0),$$

$$\{T\}4^2(0,0),$$
$$\{T\}4^3(0,0).$$

所谓同形陪集，即在空间群 Γ 中有一个不属于平移群 $\{T\}$ 的对称操作 Y，Γ 中与 Y 同形的全部对称操作便组成了一个同形陪集$\{T\}Y$，在同形陪集 $\{T\}Y$ 中各个对称操作都是与 Y 同形对称的操作，而且相互之间也是同形的对称操作．鉴于空间群 Γ 的对称元素系本身也是一个能为平移群 $\{T\}$ 复原的点阵图象，因此我们只要考虑每一个正方单位中的对称元素系就够了，很明显，既然在坐标原点 $(0,0)$ 处存在一个四次对称轴，那么在点阵图象正方单位 (01)，(10) 和 $(1,1)$ 处也必然都存在有一个四次对称轴．同时，将四次对称轴与平移 $T(\mathbf{a})$ 或 $T(\mathbf{b})$ 相组合，还可得到在正方单位 $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$ 处也存在一个四次对称轴，以及在正方单位

$$\left(\frac{1}{2},0\right),\ \left(0,\frac{1}{2}\right)$$

处均存在着一个二次对称轴，即

$$T(\mathbf{a})4^1(0,0)=4^1\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),$$

$$T(\mathbf{a})4^2(0,0)=2^1\left(\frac{1}{2},0\right),$$

$$T(\mathbf{b})4^2(0,0)=2^1\left(0,\frac{1}{2}\right).$$

综合以上论证的结果得出，推引空间群 $P4$ 的过程如图 3.30 所示．

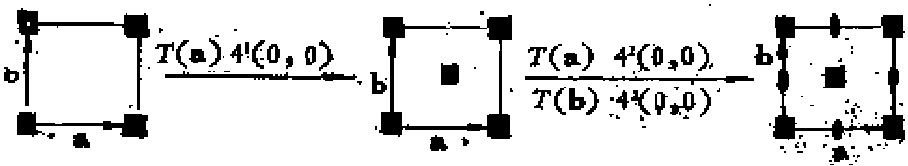


图 3.30　空间群 C_4^1-$P4$ 的推引．

同理，推引空间群 C_4^2-$P4_1$，C_4^3-$P4_2$ 和 C_4^4-$P4_3$ 的过程如图 3.31 所示，

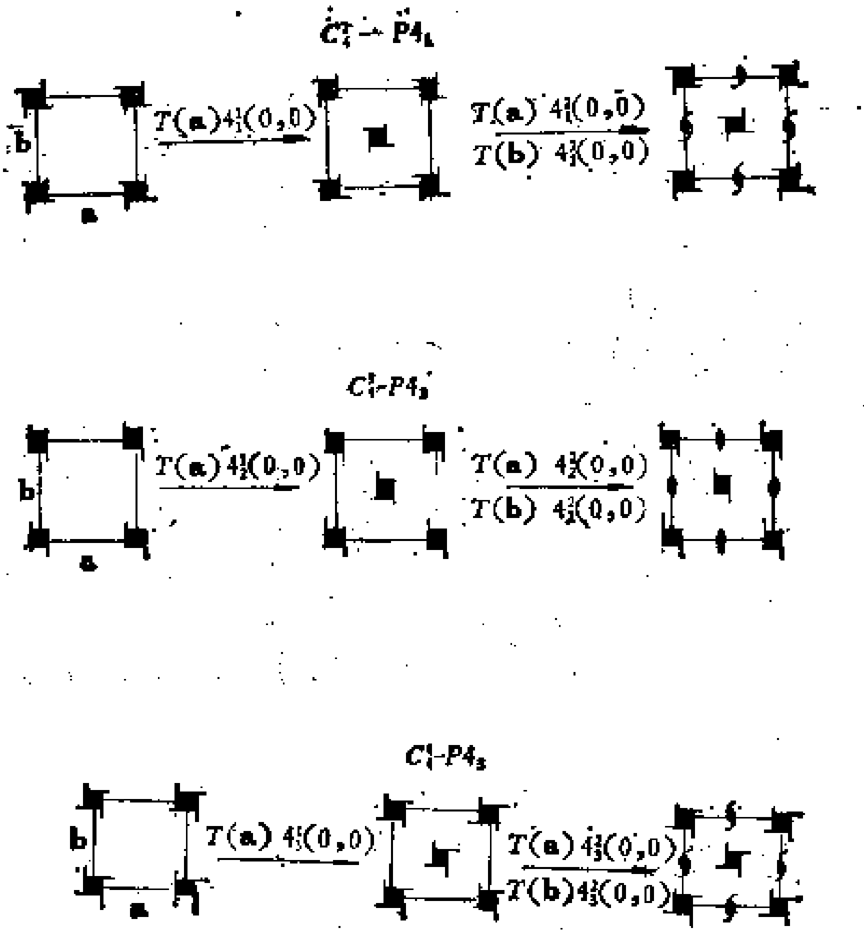


图 3.31　空间群 C_4^2-$P4_1$，C_4^3-$P4_2$ 和 C_4^4-$P4_3$ 的推引.

在空间群 C_4^5-$I4$ 的对称元素系中，设四次对称轴通过坐标原点(0，0)，则这个空间群的同形陪集为

$$\{T\}E = T(m\,\mathbf{a} + n\,\mathbf{b} + p\,\mathbf{c}),$$

$$T(m\,\mathbf{a} + n\,\mathbf{b} + p\,\mathbf{c}), T\left(\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c}\right),$$

$$\{T\}4^1(0,\ 0),$$

$$\{T\}4^2(0,\ 0),$$

$$\{T\}4^3(0,\ 0).$$

如同推引空间群 C_4^1-$P4$ 的方法一样，利用四次对称轴与平移 $T(\boldsymbol{\tau})$ 相组合，便可得到

$$T(\mathbf{a})4^1(0,\ 0) = 4^1\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right),$$

$$T\left(\frac{1}{2}\mathbf{a}+\frac{1}{2}\mathbf{b}+\frac{1}{2}\mathbf{c}\right)4^1(0, 0)=4_2^1\left(0, \frac{1}{2}\right),$$

$$T\left(\frac{1}{2}\mathbf{a}+\frac{1}{2}\mathbf{b}+\frac{1}{2}\mathbf{c}\right)4^2(0, 0)=2_1^1\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right).$$

同样，在空间群 C_4^6-$I4_1$ 中，我们也可以得到

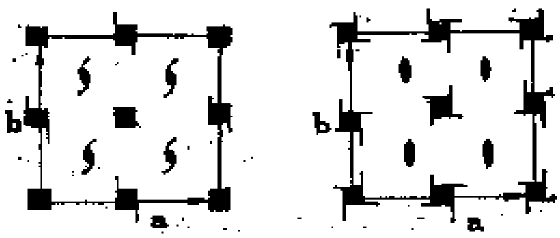
$$T(\mathbf{a})4_1^1(0, 0)=4_1^1\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right),$$

$$T\left(\frac{1}{2}\mathbf{a}+\frac{1}{2}\mathbf{b}+\frac{1}{2}\mathbf{c}\right)4_1^1(0, 0)=4_3^1\left(\frac{1}{2}, 0\right),$$

$$T\left(\frac{1}{2}\mathbf{a}+\frac{1}{2}\mathbf{b}+\frac{1}{2}\mathbf{c}\right)4_1^2(0, 0)=2^1\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right).$$

空间群 C_4^5-$I4$ 和 C_4^6-$I4_1$ 的二维图象，如图 3.32 所示.

(2) 作为两个对称群的直接积来推引与复杂点群同形的空间群　为更好地理解这个问题，我们首先来探讨下述两个例子.



C_4^5-$I4$　　C_4^6-$I4_1$

图 3.32　空间群 C_4^5-$I4$ 和 C_4^6-$I4_1$ 的二维图象.

例 1　推引与点群 C_{2h}-$2/m$ 同形的空间群

对于单斜晶系点群 C_{2h}-$2/m$ 而言，同形的对称元素系有：$2/m$，$2_1/m$，$2/b$ 和 $2_1/b$. 如果将这些同形的对称元素分别与单斜晶系的两种平移群 P 与 B 相组合，便可得到 6 种空间群. 这 6 种空间群可由两个群的直接积求得，即

$$C_{2h}^1=C_2^1\otimes\{E, \sigma\}\ \text{或者}\ P\ 2/m=P2\otimes\{1, m\},$$

$$C_{2h}^2=C_2^2\otimes\{E, \sigma\},\qquad P\ 2_1/m=P2_1\otimes\{1, m\},$$

$$C_{2h}^3=C_2^3\otimes\{E, \sigma\},\qquad B\ 2/m=B2\otimes\{1, m\},$$

$$C_{2h}^4=C_2^1\otimes\{E, b\},\qquad P\ 2/b=P2\otimes\{1, b\},$$

$$C_{2h}^5=C_2^2\otimes\{E, b\},\qquad P\ 2_1/b=P2_1\otimes\{1, b\},$$

$$C_{2h}^6=C_2^3\otimes\{E, b\},\qquad B\ 2/b=B2\otimes\{1, b\}.$$

例 2 利用点群 C_{2v}-$mm2$ 的同形对称元素与斜方 P 点阵相组合，就可产生 10 种空间群，这 10 种空间群作为两个群的直接积，可表示为

$$Pmm2 = C_{2v}^1 = C_2^1 \otimes \{E, \sigma\},$$
$$Pmc2_1 = C_{2v}^2 = C_2^2 \otimes \{E, \sigma\},$$
$$Pcc2 = C_{2v}^3 = C_2^1 \otimes \{E\{\sigma | c/2\}\},$$
$$Pma2 = C_{2v}^4 = C_2^1 \otimes \{E, \sigma'\},$$
$$Pca2_1 = C_{2v}^5 = C_2^2 \otimes \{E, \{\sigma' | c/2\}\},$$
$$Pnc2 = C_{2v}^6 = C_2^1 \otimes \{E\{\sigma | (b+c)/2\}\},$$
$$Pmn2_1 = C_{2v}^7 = C_2^2 \otimes \{E, \sigma'\},$$
$$Pba2 = C_{2v}^8 = C_2^1 \otimes \left\{E\left\{\sigma' / \frac{b}{2}\right\}\right\},$$
$$Pna2_1 = C_{2v}^9 = C_2^2 \otimes \left\{E\left\{\sigma' \left| \frac{(b+c)}{2}\right.\right\}\right\},$$
$$Pnn2 = C_{2v}^{10} = C_2^1 \otimes \{E\{\sigma' | (b+c)/2\}\},$$

式中 C_2^1-$P2$，C_2^2-$P2_1$。$2, 2_1$ 轴沿坐标轴 z 轴方向，σ 垂直于坐标轴 X 轴在 $x=0$ 处，σ' 也垂直于坐标轴 X 轴但在 $x=\frac{1}{4}$ 处。

另外，属于点群 C_{2v}-$mm2$ 的同形空间群尚有 12 种，它们是：C_{2v}^{11}-$Cmm2$，C_{2v}^{12}-$Cmc2_1$，C_{2v}^{13}-$Ccc2$，C_{2v}^{14}-$Amm2$，C_{2v}^{15}-$Abm2$，C_{2v}^{16}-$Ama2$，C_{2v}^{17}-$Aba2$，C_{2v}^{18}-$Fmm2$，C_{2v}^{19}-$Fdd2$，C_{2v}^{20}-$Imm2$，C_{2v}^{21}-$Iba2$，C_{2v}^{22}-$Ima2$ 等 12 种。因此，属于点群 C_{2v}-$mm2$ 的同形空间群共有 22 种。

3.4.5 空间群符号

空间群符号如同点群符号一样，一般也是应用两种，一种是熊夫利斯符号，而另一种为国际符号。

空间群的熊夫利斯符号就是在同形点群符号上添加一个数字（1，2，3…）指标后，便变成该点群的同形空间群了。例如：与点群 D_{2h} 同形的空间群为 D_{2h}^1，D_{2h}^2，D_{2h}^3，…，D_{2h}^{28} 等。符号的数字指标表示出这个空间群在某一定同形点群中的顺序号码，最终号码

指明了属于同一点群有多少个同形空间群.

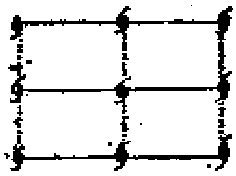
空间群的国际符号由两部分组成，开头部分的大写英文字母(P, A, B, C, I, F)表示空间群的平移群，在空间群中一定含有作为子群的平移群,用来描述晶体点阵结构的周期性;符号的第二部分是与其同形点群相对应的同形对称元素系，它们一般是由三个位序组成(简单点群的同形空间群由一个位序组成)，这用来表示空间群中的主导方向上的对称元素系，其规定方向与点群国际符号的三个位序相应的方向相同. 例如: 在空间群 $P_{2_1/m}$ 中，P 代表平移群，它属于单斜初基点阵，$2_1/m$ 表示在点阵平行六面体单位的 **b** 轴方向上有一族二次螺旋轴 (2_1) 和垂直于 **b** 轴上有一族对称面 (m)，反映到宏观上即为点群 $2/m$. 又如: 在空间群 $Imm2$ 中，I 代表平移群，它属于斜方体心点阵，$mm2$ 表示在点阵平行六面单位的 **a** 轴方向是一族对称面 (m) 法线方向,在其 **b** 轴方向是另一族对称面 (m) 的法线方向，在其 **c** 轴方向上有一族二次对称轴 (2)，它们反映到宏观上即为点群 $mm2$. $Imm2$ 为点群 $mm2$ 的同形空间群.

3.4.6 等效点系

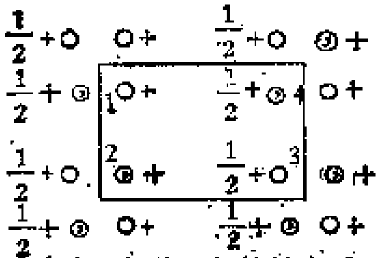
在晶体结构中,从一个原始点出发,通过一个空间群的所有对称元素的对称操作，而重复出来的一系列点的总和称为一个等效点系. 一个等效点系中的任何两个点，都可以利用所属空间群中的某一对称元素的对称操作,使它们重合在一起,同时，等效点系的新位置和原始位置也重合在一起. 如果原始点是置于空间群中的一般位置上，即原始点不在任何对称元素上或其规定的特殊位置上，则由该点重复出来的点系称为一般等效点系. 但如果原始点是在相对于空间群中的某一特殊位置上的一个点，则所得到的点系称为特殊等效点系，例如: 空间群 C_{2v}^2-Pmc 中的一般等效点系和特殊等效点系,如图 3.33 所示.

一般等效点系: 点系重复次数为 4，各点的坐标位置为

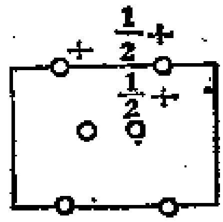
$$1:\ x,\ y,\ z;\quad 2:\ \bar{x},\ y,\ z;$$



(A) C_{2v}^{2}-Pmc的二维投影图象



(B) C_{2v}^{2}的一般等效点系.



(C) C_{2v}^{2}的特殊等效点系

图 3.33　空间群 C_{2v}^{2}-Pmc 的等效点系.

$$3:\ \bar{x},\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z;\quad 4:\ x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z.$$

特殊等效点系：有两套重复次数为 2 的特殊等效点系，即

(a) 坐标为：$0,\ y,\ z;\ 0,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z;$

(b) 坐标为：$\frac{1}{2},\ y,\ z;\ \frac{1}{2},\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z.$

等效点系的符号：

○，⊙，○±，$\frac{1}{2}^{+}$○，⦶，

其中○：表示一个等效点，

⊙：表示一个等效点的像点，

○±：表示一个等效点在图面以上(＋)；或在图面以下(－)．

$\frac{1}{2}^{+}$○：表示一个等效点高出图面的单位距离$\left(\frac{1}{2}\right)$.

⦶：表示一个等效点位于另一个等效点之上，并且两者在图面上的投影位置相重叠．

等效点系相当于晶体结构基元(原子，离子，分子或络合离子)在三维空间分布的规律性．

3.4.7 一些常用技术晶体的空间群

(1) 空间群 $C_2^2\text{-}P2_1$ 此空间群请见本章图 3.29(B)。

实例 酒石酸钾钠 (KNT)、硫酸三甘肽 (TGS)、硫酸锂 (LS)、钛酸镧 ($LaTi_2O_7$) 等晶体均属于此种空间群。

(2) 空间群 $C_{2v}^{17}\text{-}Aba2$ 此空间群如图 3.34 所示。

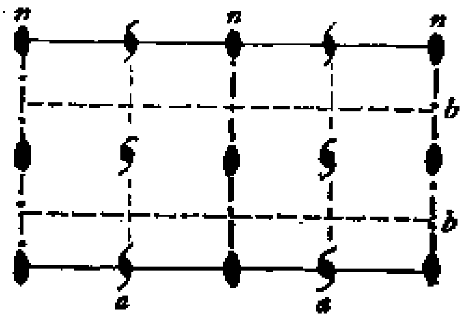
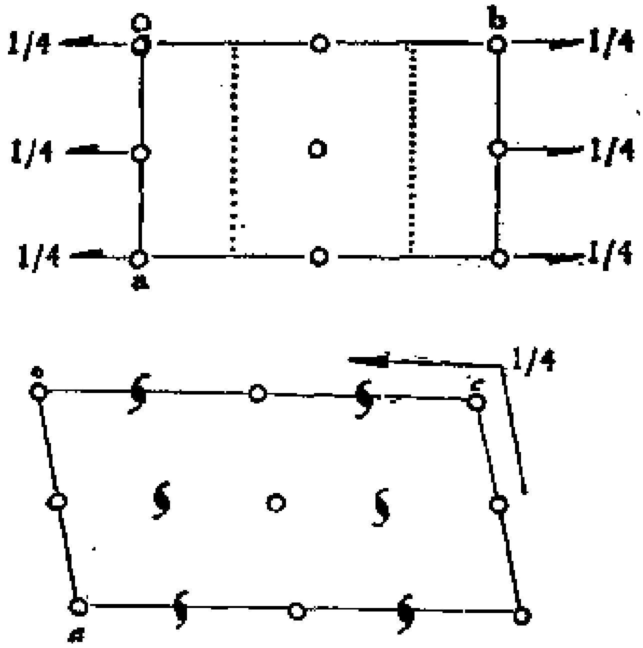


图 3.34 空间群 C_{2v}^{17} 的投影图象。图中的坐标原点在二次对称轴 2 上。

实例 五硼酸钾 ($KH_2(H_3O)_2 \cdot B_5O_{10}$) 晶体等属于这种空间群。

(3) 空间群 $C_{2h}^5\text{-}P2_1/c$ 这种空间群如图 3.35 所示。



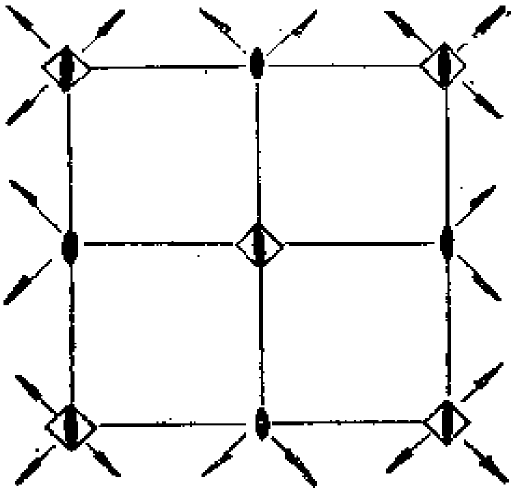
坐标原点在对称中心Ī上

图 3.35 空间群 $C_{2h}^5\text{-}P2_1/c$ 的投影图。

实例: 五磷酸钕 (NdP_5O_{14}) 系列晶体等属于这种空间群。

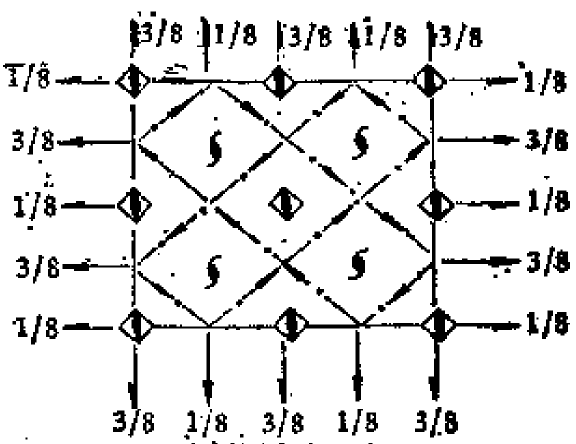
(4) 空间群 $D_{2d}^5\text{-}P\bar{4}m2$ 此空间群如图 3.36 所示。

实例: 尿素 ($CO(NH_2)_2$) 晶体等属于这种空间群。



坐标原点在 $\bar{4}2m$ 上

图 3.36 空间群 D_{2d}^{1}-$P\bar{4}m2$ 的投影图.



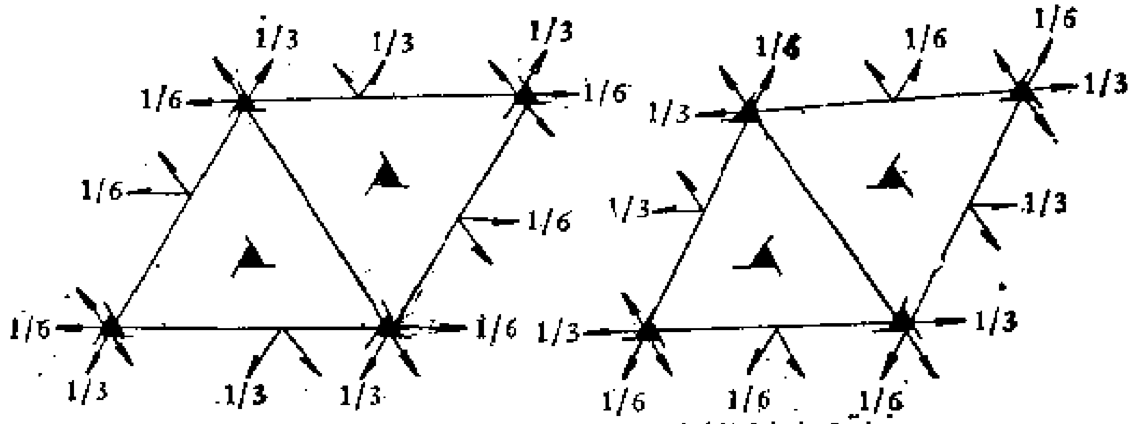
坐标原点在 I_4 上

图 3.37 D_{2d}^{12}-$I\bar{4}2d$ 的投影图.

(5) 空间群 D_{2d}^{12}-$I\bar{4}2d$ 此空间群如图 3.37 所示.

实例 磷酸二氢钾 (KDP) 结构型晶体,其中包括磷酸二氢钾 (KDP)、磷酸二氘钾 (KD*P)、磷酸二氢氨 (ADP)、砷酸二氘钾 (KDA)、砷酸二氢铯 (CDA)、砷酸二氘铯 (CD*A) 等晶体均属于这种空间群.

(6) 空间群 D_3^4-$P3_12$ 和 D_3^6-$P3_22$ 这两种空间群如图 3.38(A),(B) 所示.



坐标原点在 3_1 上

(A) D_3^4-$P3_12$空间群

坐标原点在 3_2 上

(B) D_3^6-$P3_22$空间群

图 3.38 D_3^4-$P3_12$ 和 D_3^6-$P3_22$ 的投影图.

实例 水晶 (α-SiO_2) 晶体的左右型分别属于以上两种空间

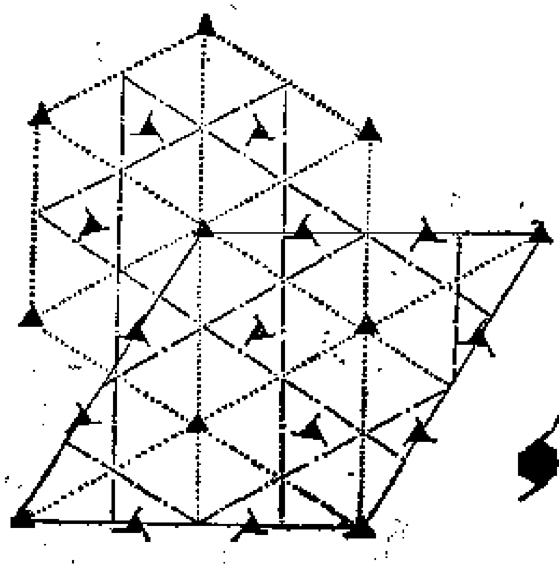


图 3.39 $C_{3v}^{6}-R3c$ 的投影图.
图中的坐标原点在三次对称轴 3 上.

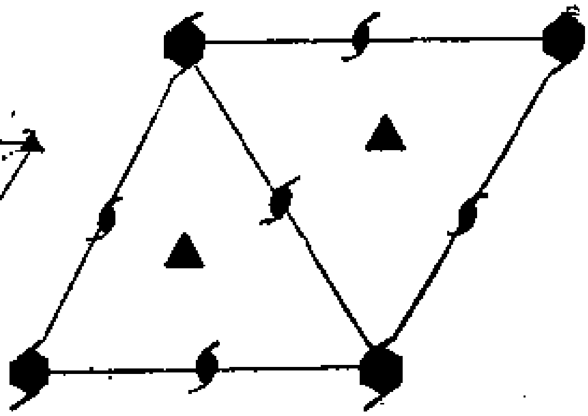


图 3.40 $C_6^6-P6_3$ 的投影图.

群.

(7) 空间群 $C_{3v}^{6}-R3c$ 此空间群如图 3.39 所示.

在图 3.39 中，我们使用了两种坐标系，上方是三方(菱形)坐标系，而下方为六方坐标系.

实例 铌酸锂 ($LiNbO_3$)、钽酸锂 ($LiTaO_3$) 晶体等属于这种空间群.

(8) 空间群 $C_6^6-P6_3$ 此空间群如图 3.40 所示.

实例 碘酸锂 ($LiIO_3$) 晶体等属于这种空间群.

晶体的对称性愈高，其相应的空间群的对称元素系就越复杂，于是，也就越难于在平面投影图上描述清楚. 例如：氟化钙(CaF_2)晶体的空间群为 O_h^5-Fm3m. 金刚石晶体的空间群为 O_h^7-Fd3m. 掺钕钇铝石榴石 (Nd^{3+}-YAG) 晶体的空间群为 $O_h^{10}-Ia3d$ 等. 因此，在此就不再将其空间群的对称元素系的平面投影图一一绘出.

如果我们已经知道某种晶体的空间群，那么必然又会产生许多疑问? 诸如：在晶体中各种不同原子的位置如何配置的? 这些原子作什么样的对称? 晶体的空间群对其宏观物理性质、晶体生长机制等有何制约作用? 在晶体结构中为什么会出现这种或那种空间群的规律性? 起源何在等，所有这些问题都是值得深思、值

得研究的。

对称性理论，不仅可用于描述晶体结构，还可用于分子、原子、电子以及非晶态等结构方面的研究，在固态物理、量子力学等研究方面日益发挥着重要作用。与此同时，从本世纪中叶起，又发展了所谓反对称（antisymmetry）理论，其基本出发点是，当施行某个对称元素的对称操作时，在被重合的单位之间，还伴随有另一方面的相反变化，即相当于正负单位间的变化，其中包括有色对称、相似对称、局部对称和统计对称等。根据反对称理论，晶体中存在的平移群，从14种增加到36种；空间群的数目从 230 种增加到 1651 种。这方面的理论对研究原子中电子的运动状态、晶体的磁性、晶体形貌和其他各方面的物理化学性质等均有它的意义与作用。

参 考 文 献

[1] 唐有祺著，对称性原理(一)；(二)，科学出版社 (1977)；(1979).

[2] 潘兆橹、彭志忠合编，结晶学教程，地质出版社 (1961).

[3] W. 密勒著，栾德怀、冯承天、张民生译，对称性群及其应用，科学出版社(1981)·

[4] R. McWeeny, Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Applications, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris (1963).

[5] A. W. Joshi, Elements of Group Theory for Physicists, John Wiley and Sons, Inc., New York (1977).

[6] G. Burns, A. M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, New York, San Francisco, London (1978).

[7] G .Burns, Introduction to Group Theory with Applications. Academic Press, New York (1977).

[8] H. W. Streitwolf, Group Theory in Solid State Physics, Mac-Donald, London (1967).

[9] B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I. Symmetry of Crystalls, Methods of Structural Crystallography. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).

[10] W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, Veb Verlag Technik Berlin (1979).

[11] E. S. Fedorov, Symmetry of Crystals, Published by American Crystallographic Association (1971).

[12] M. Lax, Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics, John Wiley, New York (1974).

[13] R. S. Knox and A. Gold, Symmetry in the Solid State. Benjamin, New York (1964).

[14] G. Weinreich, Solids; Elementary Theory for Advanced Students, John

Wiley, New York (1979).
[15] N. F. M. Henry and K. Lonsdale, International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1, Kynoch Birmingham (1965, 1969).
[16] O. V. Kovalev, Irreducible Representations of the space Groups, Gordon and Breach, New York (1965).
[17] M. J. Buerger, Introduction to Crystal Geometry, McGraw-Hill, New York (1971).
[18] P. Terpstra, Introduction to the Space Groups. Walters, Groningen (1955).
[19] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon, Oxford (1957).
[20] A. R. Verma, Crystallography for Solid State Physics, Wiley Eastern Limited, New Delhi, Bangalore, Bombay, Calcutta (1982).

第四章 晶体键合

晶体具有点阵结构，晶体的结构基元均位于阵点上，而结构基元可以是原子、离子、分子和络合离子，因此，一切晶体都可看作为由原子、离子、分子和络合离子所组成。

晶体的物理、化学性质，受其点阵结构的制约．晶体结构是结构基元在三维空间作有规律的分布，而且在结构基元之间存在着相互作用力——键力，这种作用力对结构基元的组合方式及其对晶体的物理、化学性质都有重要的影响。

为了揭示晶体结构基元间的作用力，首先须对原子结构，尤其重要地是对原子核外电子排布规律必须加以讨论，这样才能进一步地阐明晶体键合类型及其对晶体性质的影响等。

§4.1 原子结构

原子是由原子核和核外电子所组成，而原子核是由带正电的质子和不带电的中子所组成． 原子核的直径约为 10^{-12}—10^{-13} 厘米，但原子的质量几乎都集中于原子核．在原子序数为 Z 的原子中，原子核正电荷相当于核外 Z 个电子的负电荷，核外电子围绕着原子核作圆周运动．晶体结构基元键合时，原子的核外电子起着重要的作用。

4.1.1 原子核外电子的运动状态

电子的运动状态，不能用经典力学的基本定律来描述．电子在运动中既表现出粒子性，又具有波动性．电子质量 m 等于

$$9.107 \times 10^{-28} \text{ 克}$$

或为氢原子质量的 $\frac{1}{1838}$，电子的运动速度 v 约为 $\sqrt{5}\times10^8$厘米·秒$^{-1}$，电子的质量 m 与其速度 v 的乘积为电子所具有的动量 p，即 $p=mv$，所以说电子的粒子性是比较明显的．通过电子衍射实验可得到电子的衍射图谱，从而证明了电子是具有波动性的，而且和光子一样，遵守 $p=\frac{h}{\lambda}$ 的规律，这里 h 为普朗克常数，λ 为电子表现波动时的波长．电子的粒子性与波动性(即二象性)可通过下式联系起来：

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv}, \qquad (4.1)$$

同时，通过电子的衍射实验可以证明，这种具有波动性的粒子，不能同时用来确定位置与动量，这和牛顿力学的经典质点是完全不同的．但在量子力学中，物质的微粒运动状态均可用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来描述，并且电子在空间分布的几率密度与 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 成正比．对于能量为一定值的恒稳体系，电子出现的几率不随时间而变化，电子的运动状态可用 $\Psi(x, y, z)$ 来表示，从而电子在空间分布的几率为

$$dp(x, y, z)=|\Psi(x, y, z)|^2 d\tau. \qquad (4.2)$$

微观体系的变化规律及其波函数的具体形式，可依靠著名的薛定谔（Schrödinger）方程式

$$\nabla^2\Psi+\frac{8\pi m}{h^2}(E-V)=0, \qquad (4.3)$$

来求解的，式中 ∇^2 为拉普拉斯算符，E 为体系的总能量，V 为电子的位能．每一个微观体系都有一个薛定谔方程式，通过求解薛定谔方程式，可求得一系列波函数 $\Psi(x, y, z)$ 和相应的能量 E．例如：对于多电子原子，在一定的状态下，一个电子都有它自己的波函数：Ψ_s, Ψ_p, Ψ_d, Ψ_f, …．每一个波函数 ψ_i 都代表核外电子的某种运动状态，这个运动状态相应地具有确定的能量 E，这样就可了解到体系的能量及其性质．薛定谔方程虽然是一个数学方程式，但它已与实际问题相联系，它确能代表微粒运动的规律．但薛

定谔方程式的求解较为复杂，在这里我们没有必要对其求解再作阐述，但需要对用来确定该方程求解波函数 Ψ 的一套参数，即量子数作一些说明。

4.1.2 量子数与轨道

当利用薛定谔方程式来处理氢原子或类氢离子（He^{+}，Li^{+2}，Be^{3+}，…）结构时，求解的结果，最后可求得氢原子或类氢离子中电子的运动状态 $\Psi_{n,l,m}$，这个状态由 n,l,m 三个量子数决定，而 n，l，m 三个量子数之间又有如下关系：

$$n = 1, 2, 3, \cdots,$$
$$n \geqslant l + 1,\ l = 0, 1, 2, 3, \cdots, (n-1),$$
$$l \geqslant |m|,\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots,$$

n 称为主量子数，它决定体系的能量，同时也表示电子在空间运动时所占有的有效体积；l 称为角量子数，它决定体系的角动量，同时也标志着轨道的分层数；m 称为磁量子数，它决定体系的角动量在磁场方向的分量，同时也表示原子轨道在空间中的伸展方向。

每一个 $\Psi_{n,l,m}$ 都代表着体系的一种状态，它相当于电子绕原子核运动的一个轨道。 由于每一套量子数 n，l，m 规定了一个 $\Psi_{n,l,m}$ 的形式，因此常用一套量子数 n，l，m 来表示电子运动状态或轨道。

主量子数 n 常用大写字母 K，L，M，N 等主层符号来代表。在习惯上，角量子数 l 常用小写字母 s，p，d，f，…，分层符号来代表。 三个量子数 n，l，m 所表征的电子运动的轨道，列在表 4.1 中。

从表 4.1 中可以看出，对于其他原子，若上面的推论仍可适用，则 $n=1$ 的轨道有一个（1s），$n=2$ 的轨道有四个（1 个 2s 轨道，3 个 2p 轨道），$n=3$ 的轨道有 9 个…等。总之，轨道的个数为 n^2 个。 有时亦可用一套 n，l，m 量子数来鉴别一个特定的原子轨道。 例如，已知某一原子轨道的 $n=2$，$l=1$ 和 $m=0$，我们就可立即知道它是 L 层上的一个 p 轨道，可写作 2p 来表示。

表 4.1 三个量子数(n、l、m)所表征的原子轨道

n	l	分层符号	m	分层中的轨道数	主层中的轨道总数
1—K	0	1s	0	1	1
2—L	0 1	2s 2p	0 −1, 0, +1	1 3	4
3—M	0 1 2	3s 3p 3d	0 −1, 0, +1 −2, −1, 0, +1, +2	1 3 5	9
4—N	0 1 2 3	4s 4p 4d 4f	0 −1, 0, +1 −2, −1, 0, +1, +2 −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	1 3 5 7	16
…	…	…	…	…	…

根据泡利(Pauli)不相容原理，每个轨道最多只能为两个自旋方向相反的电子或成双电子所占据，因此，n 层中最多只能容纳 $2n^2$ 个电子，亦即在原子的 K，L，M，N，O 层中，最多各有 2，8，18，32，…个电子，这个结论与从元素周期表中所观察到的事实完全符合。

原子中电子除绕核运动外，还作自旋运动，自旋运动中自旋角动量 p_s 为

$$p_s = \frac{m_s h}{2\pi} \tag{4.4}$$

式中 h 为普朗克常数，m_s 称为自旋量子数，它只能有两个数值，

$$m_s = \pm\frac{1}{2}.$$

电子的自旋量子数虽不能从薛定谔方程中导出，但业已被实验所证实，它标志着两个电子的自旋方向相反。

综上所述，决定电子运动状态的就有 n，l，m，m_s 四个量子数，量子力学已经证明，在同一个原子中，不可能有四个量子数完全相同的电子或其运动状态。

4.1.3 电子云的分布

由于 $|\Psi(x, y, z)|^2$ 表示电子在空间某点 (r, θ, φ) 出现的几率密度，因此，空间各点的 $|\Psi(x, y, z)|^2$ 数值的大小则反映了电子在各点附近出现几率的多少，即 $\psi(x, y, z)$ 值越大，所出现

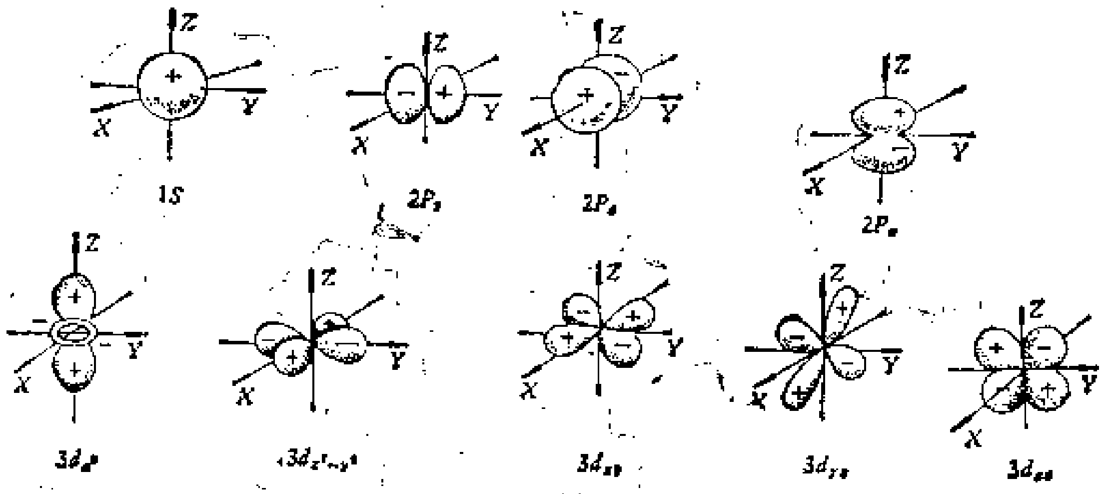


图 4.1 原子的 s, p, d 基态电子云的角度分布示意图.

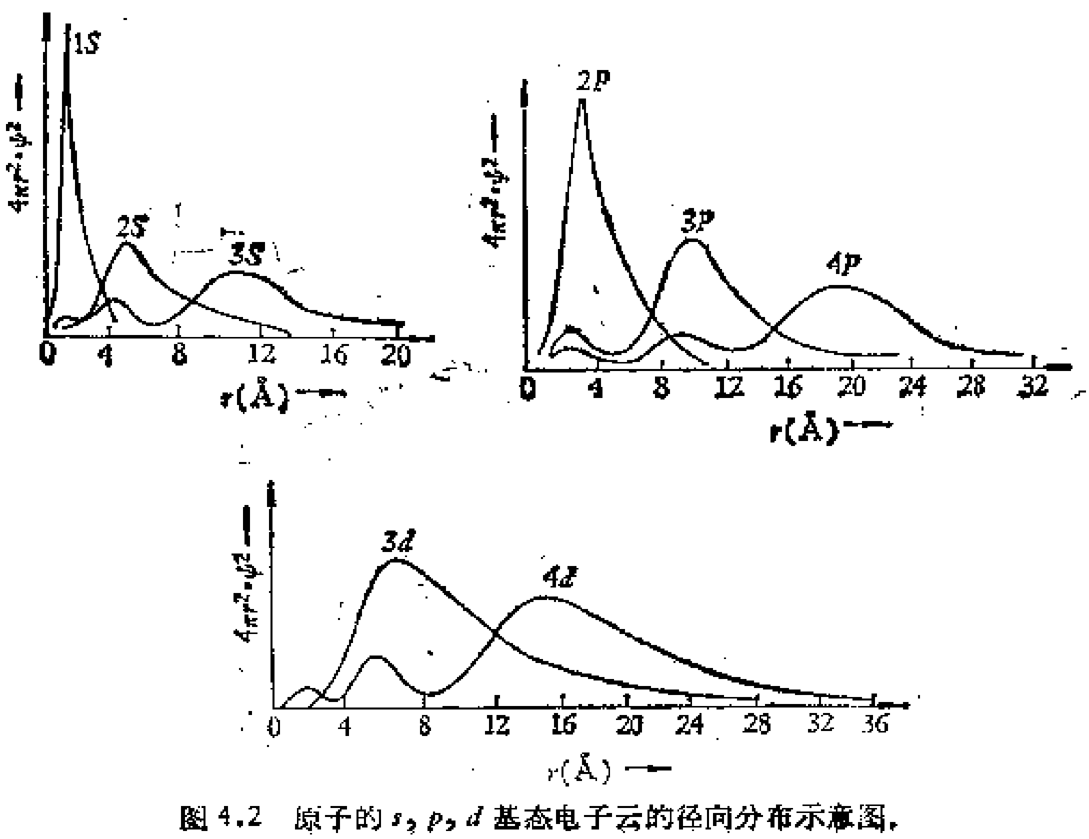


图 4.2 原子的 s, p, d 基态电子云的径向分布示意图.

的电子云密度也就越大。 $\Psi(x, y, z)$ 既然是空间坐标 x, y, z 的函数，所以不同的空间坐标值的各空间区域就有不同的电子云密度。在观测原子的实验中，实际上是观察不到电子真正所处的位置，所观察到的仅仅是电子云的分布。原子的 s, p, d 基态电子云的角度分布，如图4.1所示，而其电子云的径向分布，如图 4.2 所示。

电子云的径向分布图与通常所指的电子云机率密度的意义不同，电子云的径向分布图是描述电子在距原子核远近球面层上电子出现的几率分布。为了对不同球面上电子出现的几率大小进行比较，则以 $2\pi r^2 \cdot \Psi^2$ 对 r 作图，而 r 为电子云与原子核间的距离。对于基态氢原子的 $1s$ 轨道来说，它的峰值相当于 $r = 0.53$ Å 处。

4.1.4 原子的电子排布

在多电子原子中，核外电子的多少，可由原子序数 Z 求得，原子序数为 Z 的原子是由带 Z 个单位正电荷的原子核和 Z 个核外电子所组成。核外电子在各个轨道中的排布要遵照以下三条规则：

(1) *能量最低原理* 电子在不违反泡利不相容原理的条件下，电子的排布尽可能使体系的能量最低，因此，能量最低的轨道首先为电子所占据。

(2) *泡利不相容原理* 同一原子的同一轨道上最多只能为两个自旋方向相反的或成对电子所占据。

(3) *洪德 (Hund) 规则* 在 $p, d, \cdots$ 等能量相等的简并轨道(即主量子数相同的轨道)中，电子将尽可能占据不同的轨道，而且自旋相互平行。做为洪德规则的特例，在简并轨道中的等价轨道全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的。 全充满：p^6，d^{10}，f^{14}；半充满： p^3，d^5，f^7；全空轨道： p^0，d^0，f^0。

根据以上三条规则，原子轨道填充的顺序为：$1s$，$2s$，$2p$，$3s$，$3p$，$4s$，$3d$，$4p$，$5s$，$4d$，$5p$，$6s$，$4f$，$5d$，$6p$，$7s$，$5f$，$6d$，$\cdots$等。

例如：

$$C(Z=6): 1s(\uparrow\downarrow)2s(\uparrow\downarrow)2p(\uparrow, \uparrow),$$
$$O(Z=8): 1s(\uparrow\downarrow)2s(\uparrow\downarrow)2p(\uparrow\downarrow, \uparrow, \uparrow),$$

Zn(Z = 30)：1s(↑↓)2s(↑↓)2p(↑↓，↑↓，↑↓)3s(↑↓)3p(↑↓，↑↓，↑↓)3d(↑↓，↑↓，↑↓，↑↓，↑↓)4s(↑↓).

为了便于记忆，原子的电子排布顺序，见表 4.2.

表 4.2 原子中的电子排布顺序

轨道	s	p	d	f	总电子数目
轨道中电子的最大数目	2	6	10	14	
1	1				2
2	2	3			8
3	4	5	7		18
4	6	8	10	13	32
5	9	11	14	17	32
6	12	15	18	⋮	⋮
7	16	19	⋮		
8	⋮	⋮			

元素周期系的理论基础是元素的基态核外电子排布的周期性.

元素的电子排布(组态)及其轨道半径见表 4.3.

从表 4.3 中可以看出，惰性气体元素具有最稳定的结构，除 He 外，最外层电子的排布都是 s^2p^6，共排布 8 个电子. 电子数比此较多的金属原子，比较容易失去最外层电子；电子数比此较少的非金属原子，则往往较易形成共用电子，以满足这种形式的电子排布. 根据洪德规则，惰性气体元素的电子排布符合全充满的要求，因此能量较低，体系趋于稳定.

在元素周期表中，主族元素与副族元素的性质有很大的差异，主要表现在主族元素，如 Li，Ca，Mg 等较易失去最外层电子而形成离子；而副族元素，如 Cu，Ag，Zn，Hg 等不易失去电子而较难于形成离子. 从原子的电子排布来看，主族元素的次外层电子排布为 s^2p^6，电子云分布较密集于核的附近，它们对最外层电子有较大的屏蔽作用，致使核电荷对核外最外层电子的吸引能较小，因而最外层电子易于失去. 而副族元素的次外层电子排布为 $s^2p^6d^{10}$，

表 4.3 元素的电子排布及其轨道半径值*

原子序数 Z	元素	电子组态	轨道半径 (r_0)(Å)	原子序数 Z	元素	电子组态	轨道半径 (r_0)(Å)
1	H	$1s^1$	0.529	35	Br	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^5$	0.851
2	He	$1s^2$	0.291	36	Kr	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^6$	0.795
3	Li	[He]$2s^1$	1.586	37	Rb	[Kr]$5s^1$	2.287
4	Be	[He]$2s^2$	1.040	38	Sr	[Kr]$5s^2$	1.836
5	B	[He]$2s^2 2p^1$	0.776	39	Y	[Kr]$4d^1 5s^2$	1.693
6	C	[He]$2s^2 2p^2$	0.620	40	Zr	[Kr]$4d^2 5s^2$	1.593
7	N	[He]$2s^2 2p^3$	0.521	41	Nb	[Kr]$4d^4 5s^1$	1.589
8	O	[He]$2s^2 2p^4$	0.450	42	Mo	[Kr]$4d^5 5s^1$	1.520
9	F	[He]$2s^2 2p^5$	0.386	43	Tc	[Kr]$4d^5 5s^2$	1.391
10	Ne	[He]$2s^2 2p^6$	0.354	44	Ru	[Kr]$4d^7 5s^1$	1.410
11	Na	[Ne]$3s^1$	1.713	45	Rh	[Kr]$4d^8 5s^1$	1.364
12	Mg	[Ne]$3s^2$	1.279	46	Pd	[Kr]$4d^{10}$	0.567
13	Al	[Ne]$3s^2 3p^1$	1.312	47	Ag	[Kr]$4d^{10}5s^1$	1.286
14	Si	[Ne]$3s^2 3p^2$	1.068	48	Cd	[Kr]$4d^{10}5s^2$	1.184
15	P	[Ne]$3s^2 3p^3$	0.919	49	In	[Kr]$4d^{10}5s^2 5p^1$	1.382
16	S	[Ne]$3s^2 3p^4$	0.810	50	Sn	[Kr]$4d^{10}5s^2 5p^2$	1.240
17	Cl	[Ne]$3s^2 3p^5$	0.725	51	Sb	[Kr]$4d^{10}5s^2 5p^3$	1.140
18	Ar	[Ne]$3s^2 3p^6$	0.659	52	Te	[Kr]$4d^{10}5s^2 5p^4$	1.111
19	K	[Ar]$4s^1$	2.162	53	I	[Kr]$4d^{10}5s^2 5p^5$	1.044
20	Ca	[Ar]$4s^2$	1.690	54	Xe	[Kr]$4d^{10}5s^2 5p^6$	0.986
21	Sc	[Ar]$3d^1 4s^2$	1.570	55	Cs	[Xe]$6s^1$	2.518
22	Ti	[Ar]$3d^2 4s^2$	1.477	56	Ba	[Xe]$6s^2$	2.060
23	V	[Ar]$3d^3 4s^2$	1.401	57	La	[Xe]$5d^1 6s^2$	1.915
24	Cr	[Ar]$3d^5 4s^1$	1.453	58	Ce	[Xe]$4f^1 5d^1 6s^2$	1.975
25	Mn	[Ar]$3d^5 4s^2$	1.278	59	Pr	[Xe]$4f^3 6s^2$	1.942
26	Fe	[Ar]$3d^6 4s^2$	1.227	60	Nd	[Xe]$4f^4 6s^2$	1.912
27	Co	[Ar]$3d^7 4s^2$	1.181	61	Pm	[Xe]$4f^5 6s^2$	1.882
28	Ni	[Ar]$3d^8 4s^2$	1.139	62	Sm	[Xe]$4f^6 6s^2$	1.854
29	Cu	[Ar]$3d^{10}4s^1$	1.191	63	Eu	[Xe]$4f^7 6s^2$	1.824
30	Zn	[Ar]$3d^{10}4s^2$	1.065	64	Gd	[Xe]$4f^7 5d^1 6s^2$	1.713
31	Ga	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^1$	1.254	65	Tb	[Xe]$4f^9 6s^2$	1.775
32	Ge	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^2$	1.090	66	Dy	[Xe]$4f^{10}6s^2$	1.750
33	As	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^3$	0.982	67	Ho	[Xe]$4f^{11}6s^2$	1.727
34	Se	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^4$	0.918	68	Er	[Xe]$4f^{12}6s^2$	1.703
				69	Tm	[Xe]$4f^{13}6s^2$	1.681

表 4.3（续）

原子序数Z	元素	电子组态	轨道半径(r_0)(Å)	原子序数Z	元素	电子组态	轨道半径(r_0)(Å)
70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	1.658	88	Ra	$[Rn]7s^2$	2.042
71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	1.553	89	Ac	$[Rn]6d^17s^2$	1.895
72	Hf	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	1.476	90	Th	$[Rn]6d^27s^2$	1.788
73	Ta	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$	1.413	91	Pa	$[Rn]5f^26d^17s^2$	1.804
74	W	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$	1.360	92	U	$[Rn]5f^36d^17s^2$	1.775
75	Re	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$	1.310	93	Np	$[Rn]5f^46d^17s^2$	1.741
76	Os	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$	1.266	94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$	1.784
77	Ir	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$	1.227	95	Am	$[Rn]5f^77s^2$	1.757
78	Pt	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$	1.221	96	Cm	$[Rn]5f^76d^17s^2$	1.657
79	Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	1.187	97	Bk	$[Rn]5f^97s^2$	1.626
80	Hg	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	1.126	98	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$	1.598
81	Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	1.319	99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$	1.576
82	Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	1.215	100	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$	1.557
83	Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	1.130	101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$	1.527
84	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	1.212	102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$	1.581
85	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	1.146	103	Lr	$[Rn]5f^{14}6d^17s^2$	
86	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	1.090	104	Rf	$[Rn]5f^{14}6d^27s^2$	
87	Fr	$[Rn]7s^1$	2.447	⋮		⋮	

* 周公度　无机化学丛书第十一卷　31无机结构化学　科学出版社 1982. 参考文献[18].

较同周期主族元素多了 10 个电子，虽然也相应地增加了 10 个核电荷，但由于 d 电子云(见图 4.2) 的伸展较远，对最外层电子的屏蔽作用较小，这样核电荷对外层电子就有较大的吸引能，致使外层电子较难失去。

过渡元素均含有不同数目的 d 电子，如元素 Fe，Co，Ni 的电子组态为

$$Fe(Z=26):\ 1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6,$$
$$Co(Z=27):\ 1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^7,$$
$$Ni(Z=28):\ 1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^8.$$

过渡元素中含有 1—9 个 d 电子，最外层都有 2 个或 1 个 s 电子，$3d$ 与 $4s$ 能级相近，$4d$ 与 $5s$ 能级相近，它们可失去 s 电子和不

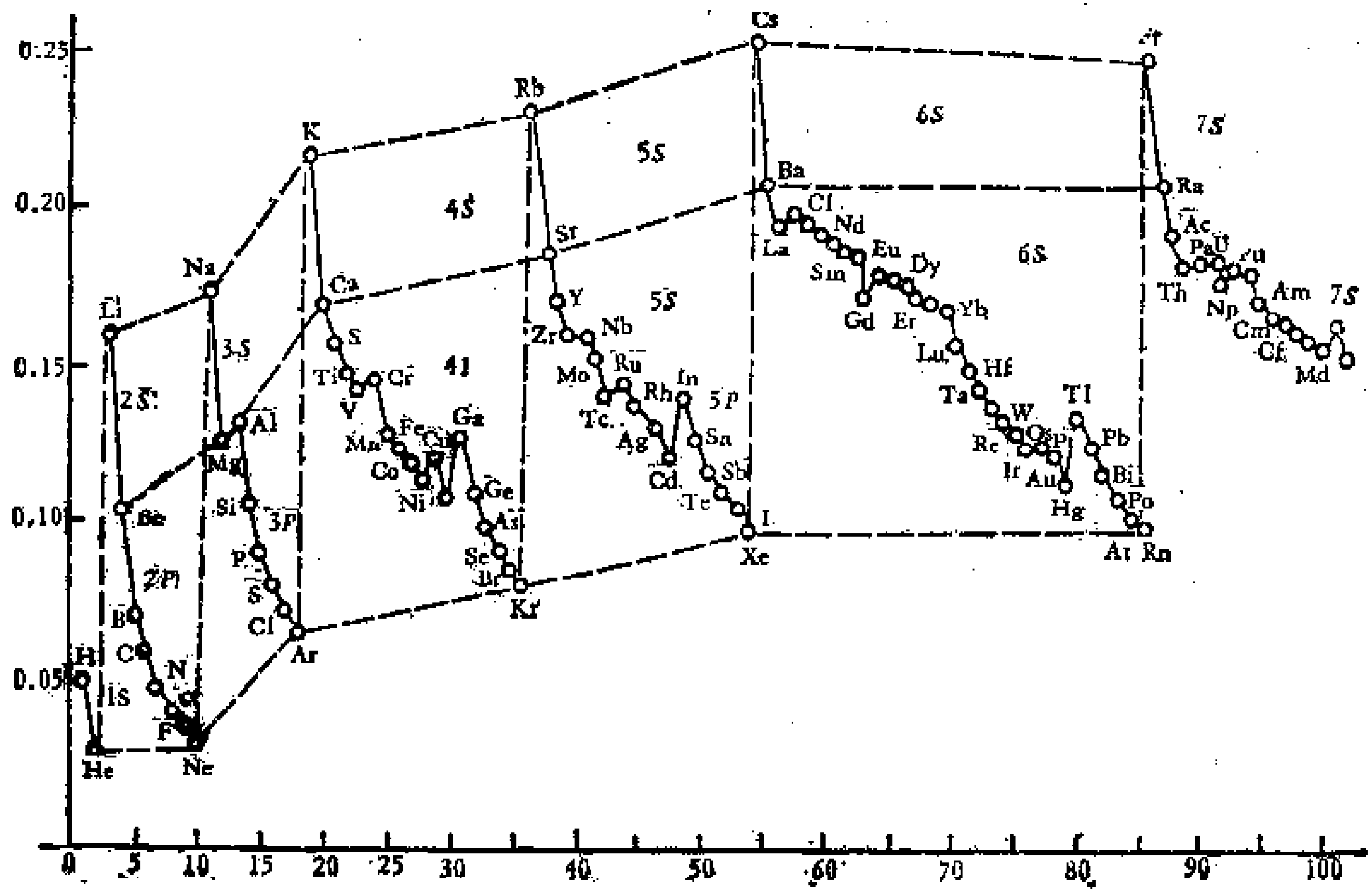


图 4.3　基态原子的轨道半径 r_0 与原子序数 Z 的关系示意图。
图中横坐标为 Z，纵坐标为 r_0(Å)。

同数目的 d 电子而成离子，由于失去的 d 电子数目不同，而使同种过渡元素有可变的离子价，可见光的光子能够激发离子中的电子，所以过渡元素的离子，普遍带有颜色。

稀土元素的电子排布特点是含有 $4f^0$—$4f^{14}$ 个电子，例如 La，Nd，Yb 的电子组态为

La($Z = 57$)，$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^05d^1$，

Nd($Z = 60$)，$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^4$，

Yb($Z = 70$)，$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}$ 等。

根据电子排布的次序可知，$4f$ 的能量次序为 $6s < 4f < 5d$，所以电子先填满 $6s$ 后才逐个填入 $4f$ 上去，待 $4f$ 填满后，再填入 5 d。根据洪德规则，在 $4f$ 轨道中，全空、半充满、全充满均是特别稳定的，故 La 的 $4f$ 是全空，而 Gd 的 $4f^7$ 是半充满，故均有 1 个电子填入 $5d$ 轨道中去。基态原子的轨道半径 r_0 与原子序数 Z 的关系，如图 4.3 所示。

4.1.5 原子的电离能、电子亲和能及电负性

（1）原子的电离能　气态原子失去 1 个电子变为气态 1 价正离子所需要的能量，称为原子的第一电离能 I_1，气态一价正离子再失去一个电子变为 2 价正离子所需要的能量，称为原子的第二电离能 I_2，第三电离能 I_3，…，I_n 电离能，依次类推。通常所使用的单位为电子伏特（eV）或每克原子若干千卡。原子第一电离能的变化与它们在周期表中的位置有关，如图 4.4 所示。

除汞（Hg）以外，曲线的极大处都是惰性气体，而极小处都是碱金属。这个事实表明，对惰性气体的电子组态，要使失去一个电子以破坏其组态是最困难的。而碱金属原子是非常容易失去一个电子。对于某一种原子，其电离能总是按 $I_1 < I_2 < I_3 \cdots < I_n$ 的顺序增加的。

（2）原子的电子亲和能　气态原子获得一个电子成为一价负离子时，所放出的能量，称为电子亲和能 E(eV)。

电子亲和能实验测定比较困难，数据可靠性较差，

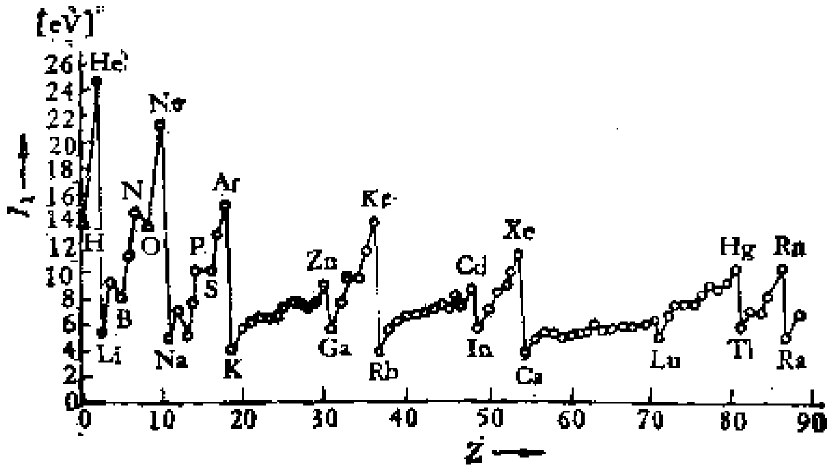


图 4.4 原子的第一电离能 I_1 和原子序数 Z 的关系示意图.

电子亲和能一般地都随原子半径的减少而增加，因为半径减小，核电荷对电子的吸引力增加．在元素周期表中同一族的元素，一般按照由上到下的方向减小，如

$$H(0.75) \to Li(0.62) \to Na(0.55) \to K(0.50) \to Rb(0.49) \to Cs(0.47) \text{ 等.}$$

(3) 原子的电负性　原子的电负性的概念首先是由泡令(Pauling) 提出的．原始的定义为："电负性是分子中一个原子将电子吸引到自己的能力．" 若 A 与 B 两种原子结合成双原子分子时，若 A 原子的电负性大，则生成分子的极性是 A^-B^+，即 A 原子带有较多的负电荷，B 原子带有较多的正电荷．反之，则生成分子的极性是 A^+B^-．

当两个原子相互作用时，它们的电子要重新配置，决定重新配置情况的最主要因素就在于原子接受电子和放弃电子的能力，亦即取决于原子的电离能和电子亲和力两个因素的总和，原子的电负性的概念就是讨论这种现象而建立起来的．

原子的电负性 χ 可用原子的第一电离能 I_1 和电子亲和能 E 之和来衡量

$$\chi = (I_1 + E). \tag{4.5}$$

习惯上，采用 Li 的电负性为 1，若 $I_1 + E$ 数据以 eV 为单位，需乘以 0.18，则

$$\chi = 0.18(I_1 + E). \tag{4.6}$$

某些原子的电负性值，见表 4.4.

原子的电负性概念，对用来判断键的性质和键型以及键的极性等是十分有用的。

表 4.4　原子的电负性*

H 2.1																
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0											C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5											Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-No 1.3										

* 采自 Pauling: The Nature of Chemical *Bond* 一书

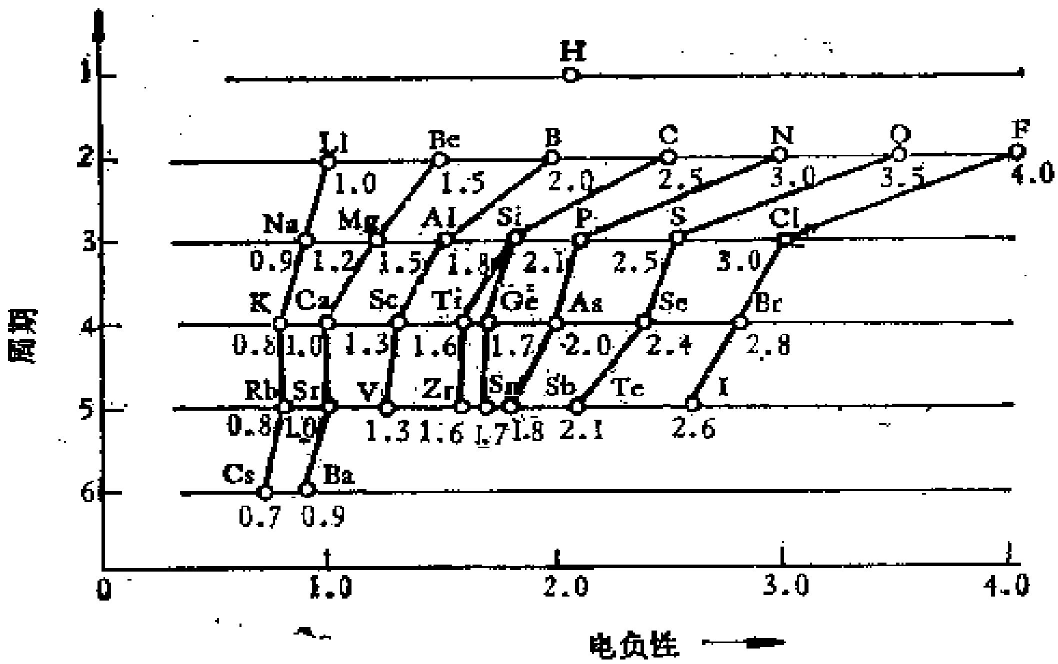


图 4.5　以周期(次序)形式表示的原子电负性.

如将各个原子的电负性大小，按一定周期排列时，可得图 4.5.

晶体中结构基元间的相互作用力，通常称为键力，键力是原子的核外电子相互作用而引起的. 人们根据半经验性的规律，将晶体的不同键合方式划分为不同的键型. 其中主要有离子键、共价键、金属键、范德瓦耳斯键和氢键等. 具有不同键型的晶体，在物理、化学性质上会存在很大差异. 下面仅就晶体的不同键型及其有关的性质，分别加以阐述.

§4.2 离 子 键

当电离能很小的金属原子（例如碱金属和碱土金属）与电子亲和能很大的非金属原子（例如卤素或氧族元素）相互接近时，前者丢失一定量的外层电子而变成正离子，就其电子组态而言，转变成与上一个周期的惰性气体元素原子的电子排布相同的组态，例如：Na 原子（$Z=11$，电子组态为 $1s^22s^22p^63s^1$）失去一个电子后，转变为氖（Ne）原子的电子组态（Ne，$Z=10$，$1s^22s^22p^6$），它是能量较低的稳定状态，所不同地是氖原子核上的正电荷数与电子总数相等，而钠离子（Na^+），却是净带一个正电荷的正一价离子，这二者是不等的. 后者获得一定量的外层电子后，而形成负离子，它的电子组态也与相应的惰性气体元素相似，例如氯原子（$Z=17$，$1s^22s^22p^63s^23p^5$）获得一个电子后转变为具有氩（Ar）原子的电子排布（Ar，$Z=18$，$1s^22s^22p^63s^23p^6$），这时氯原子变成氯离子. 正负离子之间，由于库仑（Coulomb）力而相互吸引；但当它们充分接近时，离子的电子云间将产生排斥力，当吸引力和排斥力相等，即达到平衡态时，就形成了离子键. 离子键不具有方向性与饱和性的特点，离子力要求周围有较多的带相反电荷的离子与之配位. 由离子键形成的晶体称为离子晶体.

4.2.1 离子键的形成及其晶格能

离子键的形成主要是由于离子间静电力的作用所致. 根据库

仑定律，具有球形对称的两个相距为 r 的正负离子，若正负离子的电价各为 Z_1 和 Z_2，则它们之间存在的相互吸引的位能 $V_{吸引}$ 为

$$V_{吸引}=-\frac{Z_1Z_2e^2}{r}. \tag{4.7}$$

考虑到两种离子相互接近时，它们的电子云之间将产生排斥作用。玻恩（Born）等人从量子力学的观点出发，指出此排斥作用的位能 $V_{排斥}$ 为

$$V_{排斥}=\frac{B}{r^n}, \tag{4.8}$$

式中 B 为比例常数。n 为玻恩指数，它可从离子晶体中的压缩系数中求出。按离子的电子构型(视该离子的电子排布与那一种惰性气体元素相类似)，n 的数值范围为5—12，一般采用 $n=9$。如果正负离子属于不同电子构型，则取其平均值，如 Na^+ 与 Cl^- 的电子构型分别与 Ne 和 Ar 相似，而 Ne 的 $n=7$，而 Ar 的 $n=9$，因而 NaCl 的 $n=8$。

正负离子的总位能 $V_{总}$ 与正负离子间距的关系，可表示为：

$$V_{总}=\frac{-Z_1Z_2e^2}{r}+\frac{B}{r^n}. \tag{4.9}$$

当离子间的吸引力与排斥力相等时，位能最低，此时达到了平衡，这时 r 等于平衡距离 $r_0(r=r_0)$，则有

$$\left(\frac{\partial V_{总}}{\partial r}\right)_{r=r_0}=\frac{Z_1Z_2e^2}{r_0^2}-\frac{nB}{r_0^{n+1}}. \tag{4.10}$$

由式(4.10)求得的 B 值为：

$$B=\frac{Z_1Z_2e^2r_0^{n-1}}{n}. \tag{4.11}$$

将 B 值代入式(4.9)，则求得

$$V_0=-\frac{Z_1Z_2e^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right). \tag{4.12}$$

从式(4.12)所求得的 V_0 值是一对正负离子间的平衡位能，它还不是离子晶体的晶格能。在离子晶体中，单独的一个分子(如 NaCl 分子)是不存在的。因为在离子晶体中，一种离子的第一最

近邻总是若干个异号离子，第二最近邻为若干个同号离子，第三最近邻为若干个异号离子，……以此类推，当离子间距为无穷远时，取其相对位能为零，这样，离子晶体的晶格能应是许多离子对间位能代数和的绝对值。如在 NaCl 型(在几何构型上相同，即属于同一结构类型)离子晶体中，每个离子均被 6 个第一最近邻的距离为 r_0 的异号离子所包围，第二最近邻为 12 个距离为 $\sqrt{2}\ r_0$ 的同号离子，第三最近邻为 8 个距离为 $\sqrt{3}\ r_0$ 的异号离子，……。例如在 NaCl 型晶体结构中，每个负离子的第一、第二、第三最近邻离子的情况，如图 4.6 所示。

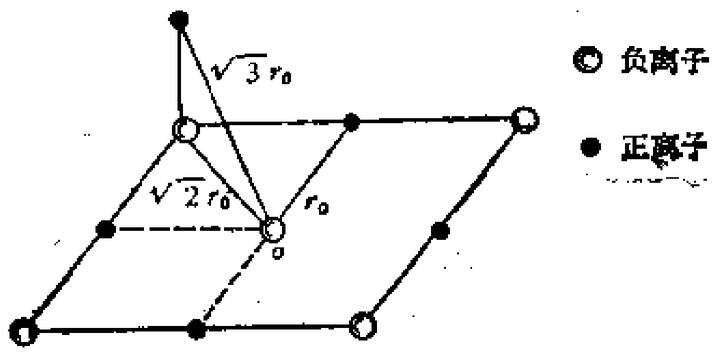


图 4.6 NaCl 型晶体结构中，负离子第一、第二、第三最近邻离子间的距离示意图。

因此，对于在一克分子 NaCl 型晶体结构中，每个离子处在一个位能为

$$-Z_1Z_2e^2\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(\frac{6}{r_0}-\frac{12}{\sqrt{2}\ r_0}+\frac{8}{\sqrt{3}\ r_0}-\frac{6}{\sqrt{4}\ r_0}+\frac{24}{\sqrt{5}\ r_0}-\cdots\cdots\right) \tag{4.13}$$

的位能场中，设

$$\alpha=6-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}+\frac{24}{\sqrt{5}}-\cdots\cdots,$$

则式 (4.13) 变为

$$-\frac{\alpha Z_1Z_2e^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right), \tag{4.14}$$

α 称为马德隆 (Madellung) 常数。

几种典型结构型离子晶体的马德隆常数 α，见表 4.5。

表 4.5 几种典型结构型离子晶体的马德隆常数 α

典型结构型	马德隆常数 α	化学式中离子数 Σ
CsCl	1.763	2
NaCl	1.748	2
六方 Zns	1.641	2
立方 Zns	1.638	2
CaF_2	2.52	3
金红石 (TiO_2)	2.40	3

从表 4.5 中可看出，α 值随化学式中离子数 Σ 增大而相应的增加，而 $(\alpha/\Sigma) \sim 0.8$。

$$一克分子的总位能\ V_{总} = -\frac{N_0 \alpha Z_1 Z_2 e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (4.15)$$

式中 N_0 为阿佛伽德罗常数。

形成一克分子晶体的晶格能 U 取总位能 $V_{总}$ 的绝对值即可求得：

$$U = \frac{N_0 \alpha Z_1 Z_2 e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (4.16)$$

式中 r_0 可由 X 射线衍射法求得，电荷 e 等于 4.802×10^{-10} 静电单位，$N_0 = 6.023 \times 10^{23}$，晶格能单位：千卡/克分子。通过能量单位换算可得

$$U = \frac{331 \alpha Z_1 Z_2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (4.17)$$

4.2.2 离子半径

晶体的离子半径或原子半径是晶体学中最基本的数据。晶体中离子半径的大小主要取决于离子配位数、键的极性和原子中 d 电子或 f 电子的自旋状态等。近代晶体结构分析的方法，已经提供了大量的离子半径或原子半径的实验数据，熟悉这些数据，不仅可以建立原子、离子或分子大小数量的基本概念，而且这些数据对

了解晶体结构的稳定性、固溶体的溶解度、多型性相变、离子扩散等都有很大的帮助，同时可了解晶体的组成和结构之间的关系以及有关性质的变化，并对研究合成具有某种欲求性质的晶体、不断改进晶体的性能、探索新的晶体材料等都具有重要作用.

（1）离子半径的推引　离子晶体中离子之间的平衡距离，利用X射线衍射法可以进行精密的测定． 如果假定离子是球形对称，那么离子间的平衡间距就可视为是两个离子接触半径之和．这样就可利用晶胞常数的实验数据，把各种离子半径推算出来．

在推引离子半径时，一般多以 NaCl 型晶体结构作为标准．在(100)面上正负离子间的接触情况不外乎如下三种：

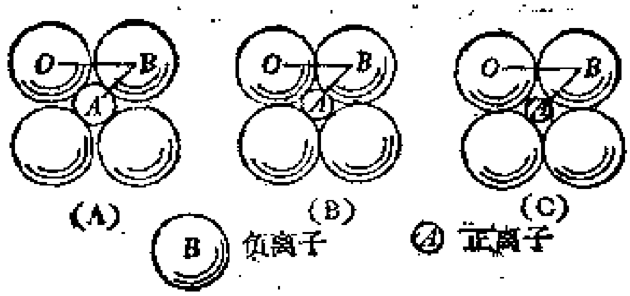


图 4.7　NaCl 型晶体结构在 (100) 平面上正、负离子相接触的三种情况．

在图 4.7 中：

(A) 当正、负离子相接触时，有

$$(r_+/r_-) > 0.414,\ (r_+ + r_-) > \frac{1}{2}a_0,\ 2r_- < \frac{\sqrt{2}}{2}a_0,$$

a_0 为晶胞常数 (Å)，r_+ 为正离子半径，r_- 为负离子半径．

(B) 当正、负离子均与负离子相接触时，有

$$(r_+/r_-) = 0.414,\ (r_+ + r_-) = \frac{1}{2}a_0,\ 2r_- = \frac{\sqrt{2}}{2}a_0.$$

(C) 当负、负离子相接触时，有

$$(r_+/r_-) < 0.414,\ (r_+ + r_-) < \frac{1}{2}a^0,\ 2r_- > \frac{\sqrt{2}}{2}a_0.$$

对于具有 (A) 种情况的晶体，可利用晶胞常数 a_0 的数据，推算出负离子的半径．

对于具有(B)种情况的晶体，如果已知负离子半径，即可推引出正离子半径。

对于具有(C)种情况的晶体，林德(Linde)在1920年对比NaCl型结构的离子晶体的晶胞常数

晶体，$\frac{1}{2}a_0$(Å)；	晶体 $\frac{1}{2}a_0$(Å)，
MgO，2.10；	MnO，2.24，
MgS，2.60；	MgSe，2.73，
MnS，2.59；	MnSe，2.73。

他认为，MgS与MnS，MgSe和MnSe晶体的晶胞常数几乎相等或完全相等，这意味着负离子与负离子相接触，从而推算出硫离子(S^{--})的半径为 $r_S = \frac{2.60}{\sqrt{2}} = 1.84$ Å，而硒离子(Se^{--})半径

$$r_{Se} = \frac{2.73}{\sqrt{2}} = 1.93\ \text{Å},$$

并首先给出了第一批离子半径的数据。

瓦萨斯雅那(Wasatjerna)在1923年按照离子的分子折射率与离子的体积成正比的方法，得出了16种离子半径，其中氧离子(O^{--})和氟离子(F^-)的半径各为1.33Å和1.32Å。哥希密特(Galdschmidt)在1927年以瓦萨斯雅那所得出的氧离子和氟离子的半径数据为起点，从各种离子晶体的离子接触距离的数据中，推引出了80多种离子的半径，这样求得的离子半径(数据)称为哥希密特离子半径。

泡令在1927年曾从另一个角度出发，他认为各种同一电子构型的离子，其大小与其作用于最外层电子上的有效核电荷成反比，有效核电荷等于核电荷Ze减去屏蔽效应值Se，并提出了一个半经验公式

$$r_i = \frac{C_n}{Z - S}, \tag{4.18}$$

式中 r_i 称为离子的单价半径，r_i 越大，离子最外层电子离核越远，

C_n 为一取决于离子最外电子层的主量子数 n 的常数，Z 为原子序数．屏蔽常数 S 则取决于离子的电子构型，例如：对于 Ne 型离子 C^{4+}，N^{3-}，O^{2-}，F^-，Na^+，Mg^{2+}，Al^{3+}，Si^{4+}，P^{5+}，S^{6+}，Cl^{7+} 等来说，$S=4.52$．在氟化钠 (NaF) 晶体中，Na^+ 与 F^- 的接触间距为

$$Na^+—F^- = 2.31\ \text{Å}$$

根据泡令的半经验公式 (4.18)，则得到

$$\begin{cases}\dfrac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \dfrac{C_2/(11-4.52)}{C_2/(9-4.52)} = \dfrac{4.48}{6.48},\\ r_{Na^+}+r_{F^-} = 2.31\ \text{Å}.\end{cases}$$

解上述联立二元方程式，即可得出 Na^+ 和 F^- 离子的单价半径

$$r_{Na^+} = 0.95\ \text{Å},\quad r_{F^-} = 1.36\ \text{Å}.$$

上述离子的单价半径在一价离子的场合下，即为离子的晶体半径，在其他情况下，如电价为 w 的离子的晶体半径 r_w 可通过下式，由单价半径 (r_i) 导出

$$r_w = r_i w^{-2/(n-1)}, \tag{4.19}$$

式中 n 为玻恩指数．

根据式 (4.19) 所导出的 Ne 型离子的晶体半径与哥希密特离子半径的比较，见表 4.6．

表 4.6　几种 Ne 型离子的晶体半径与哥希密特离子半径的比较

Ne 型离子	O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
泡令离子的晶体半径(Å)	1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41
哥希密特离子半径(Å)	1.32	1.33	0.98	0.78	0.57	0.39

迄今为止，已有了多种推引离子半径方法，而所推引出的同一晶体的离子半径值是有不少差别的，因此在使用离子半径时，务必使用同一种方法所推引出的离子半径．必要时可用离子的配位数或电子的自旋状态来校准离子半径．通常最常用的是由泡令推引出的离子半径．但较新的却是在 1968 年拉德 (Ladd) 由电子云密度图获得的离子半径．表 4.7 中列出了哥希密特 (G)、泡令 (P)

表 4.7 哥希密特(G)、泡令(P)和拉德(L)的离子半径(Å)的比较

离子	G	P	L	离子	G	P	L
H^-	1.54	1.27	1.39	O^{2-}	1.32	1.40	1.25
F^-	1.33	1.36	1.19	S^{2-}	1.74	1.84	1.70
Cl^-	1.81	1.81	1.70	Se^{2-}	1.91	1.98	1.81
Br^-	1.96	1.95	1.87	Te^{2-}	2.11	2.21	1.97
I^-	2.20	2.16	2.12	Co^{2+}	0.82	0.74	0.88
Li^+	0.78	0.78	0.86	Ni^{2+}	0.68	0.69	—
Na^+	0.98	0.95	1.12	Cu^{2+}	0.72	—	—
K^+	1.33	1.33	1.44	B^{3+}	0.20	0.20	—
Rb^+	1.49	1.48	1.58	Al^{3+}	0.45	0.50	—
Cs^+	1.65	1.69	1.84	Sc^{3+}	0.68	0.63	—
Cu^+	0.95	0.96	—	Y^{3+}	0.90	0.93	—
Ag^+	1.13	1.26	1.27	La^{3+}	1.04	1.15	—
Au^+	—	1.37	—	Ga^{3+}	0.60	0.62	—
Tl^+	1.49	1.40	1.54	In^{3+}	0.81	0.81	—
NH_4^+	—	1.48	1.66	Tl^{3+}	0.91	0.95	—
Be^{2+}	0.34	0.31	—	Fe^{3+}	0.53	—	—
Mg^{2+}	0.78	0.65	0.87	Cr^{3+}	0.53	—	—
Ca^{2+}	1.06	0.99	1.18	C^{4+}	0.15	0.15	—
Sr^{2+}	1.27	1.13	1.49	Si^{4+}	0.38	0.41	—
Ba^{2+}	1.43	1.35	1.49	Zr^{4+}	0.77	0.86	—
Ra^{2+}	—	1.40	1.57	Ce^{4+}	0.87	1.01	—
Cd^{2+}	1.03	0.97	1.14	Ge^{4+}	0.54	0.53	—
Hg^{2+}	0.93	1.10	—	Sn^{4+}	0.71	0.71	—
Zn^{2+}	0.69	0.74	—	Pb^{4+}	0.81	0.84	—
Pb^{2+}	1.17	1.21	—	Ti^{4+}	0.60	0.68	—
Mn^{2+}	0.91	0.80	0.93	⋮	⋮	⋮	
Fe^{2+}	0.83	0.76	0.90				

和拉德(L)推引出的一些离子半径(Å)的数据以供对比使用。

(2) 离子半径与配位数的关系　离子的配位数是指某一离子周围最邻近的异号离子的数目。例如：在 NaCl 晶体结构中，每个 Na^+ 被 6 个 Cl^- 所包围，而每个 Cl^- 又被 6 个 Na^+ 所包围。因此，在 NaCl 晶体结构中，Na^+ 与 Cl^- 的配位数均为 6。如果将包围正离子的等同负离子的中心联结起来，就形成一个多面体，这样

一个想像的多面体，称为配位多面体．在正离子周围形成一个负离子配位多面体，正、负离子的间距取决于半径之和，而其配位数取决于半径之比．在 NaCl 晶体结构中，Na^+ 周围形成的一个 Cl^- 的配位多面体的形状为八面体．

正离子半径 (r_+) 与负离子半径 (r_-) 之比与其配位数之间的关系，以及配位体的形状，见表 4.8.

表 4.8　配位多面体与正、负离子半径比关系

r_+/r_-	配位数	负离子配位多面体的形状
0.00—0.15	2	哑铃状
0.15—0.225	3	平面三角形
0.225—0.414	4	四面体
0.414—0.732	6	八面体
0.732—1	8	立方体
1	12	立方或六方最紧密堆积

在离子晶体中，绝大多数离子的配位数均为偶数，尤其是以 6 为最多，其次为 4，8，12 等．这是由于配位数为偶数时，结构较为稳定的缘故，但在偶然的情况下，也有 5，7，9，11 等配位数出现．

在无机化合物中，氧化物与含氧酸盐的晶体很多，也很重要．在这些晶体结构中，负离子均为氧离子，现将其各正离子的氧离子

表 4.9　各种正离子的氧离子配位数

正离子的氧离子配位数	正　　离　　子
3	B^{3+} C^{4+} N^{5+}
4	Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}, Cl^{7+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, As^{5+}, Ge^{4+}, Se^{6+}
6	Li^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sn^{4+}, Fe^{2+}
6—8	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Rb^+, Sr^{2+}, Cs^+, Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}-Sm^{3+}, Lu^{3+}, Hf^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}
8—12	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Rb^+, Sr^{2+}, Cs^+, Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}-Sm^{3+}, Pb^{2+}…

配位数列于表 4.9 中。

从表 4.9 中可看出，在硫酸盐、磷酸盐和硅酸盐中，均存在着配位数为 4 的配位多面体，在碳酸盐中碳离子被 3 个氧离子所包围，Al^{3+} 则被 6 个或 4 个氧离子所包围等。

在离子晶体中，总是较小的正离子填充在较大的负离子作紧密堆积所形成的空隙位置，而且多与负离子作紧密接触，只有这样所形成的晶体结构才是稳定的。如果包围正离子的负离子彼此接触，而位于其空隙中的正离子很小，它可以在空隙中自由地移动，则其结构是不稳定的，在这种情况下，离子的排列方式就会重新组合，使得正离子与其周围的负离子相接触，正离子的配位数变得较低，以形成较稳定的结构，如图 4.8 所示。

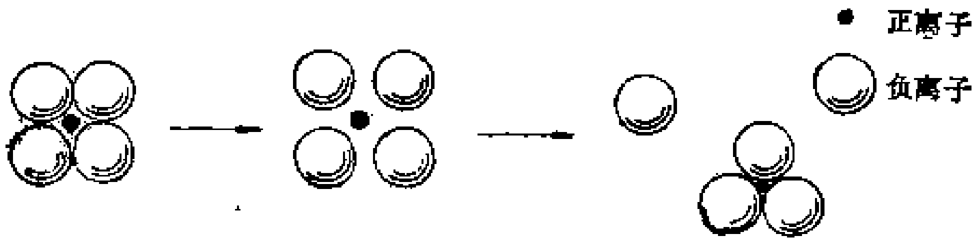


图 4.8 离子堆积时，从不稳定结构过渡到稳定结构示意图。

在一个稳定的离子晶体结构中，每一个负离子的电价等于或近似等于该负离子的所有第一最近邻的正离子间的静电价强度的总和，即

$$Z^- = \sum_i \left(\frac{Z_i}{n_i}\right), \tag{4.20}$$

式中 Z^- 为负离子的电价，n_i 为围绕负离子的第 i 个正离子配位数，Z_i 为围绕负离子的第 i 个正离子的静电价。

在钛酸钡 ($BaTiO_3$) 晶体结构中，Ba^{2+} 的氧离子配位数为 12，Ti^{4+} 的氧离子配位数为 6，因此，Ba-O 键所具有的静电价为 1/6，Ti-O 键的静电价为 2/3，一个氧离子被 2 个 Ti 和 4 个 Ba 所包围（见图 5.17），因此，满足式 (4.20) 的要求，故这种结构是 $BaTiO_3$ 晶体的稳定结构，其间，一个负离子的电荷完全被其第一最近邻的

正离子的电荷所中和，这样的结构，其位能相当小，而相应的晶格能却是相当大的.

决定一个离子的配位因素，除了主要决定于正、负离子的半径比外，尚有其他一些因素，如离子的极化、温度、压力、离子的类型等，其中，离子极化对晶体结构的影响，尤其重要.

(3) *离子半径与元素周期系* 一般地来说，负离子半径大于正离子半径. 离子半径随着元素周期系的周期、族或周期系的不同而发生变化的. 在同一周期中，离子的半径随元素所属族数的增大而减小. 在同一族中，离子的半径随元素的原子序数的增大而增大. 在周期系中，某些对角线相贯穿的元素的离子半径近乎相等，如 Li^{+}-Mg^{2+}-Sc^{3+}-Zr^{4+}，Na^{+}-Ca^{2+}-Y^{3+}，···，等. 稀土元素三价离子半径，随着原子序数的递增而减小，Ce^{3+}(58) 的半径为 1.18 Å，而 Lu^{3+}(71) 的半径为 0.99 Å 等.

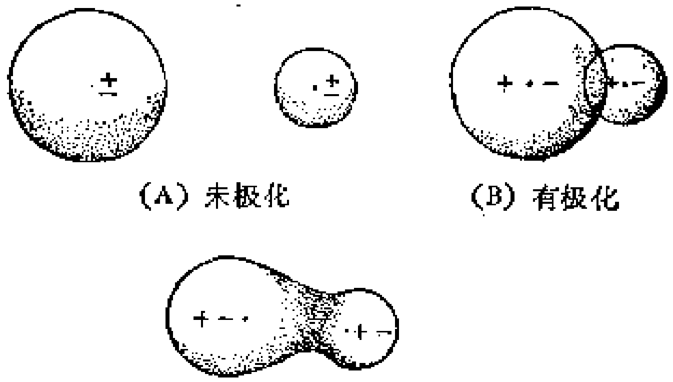
关于离子半径大小的问题，对人工合成单晶来说有着重要的意义，微量的杂质或掺杂对晶体生长有时是十分敏感的，并会强烈地影响到晶体的物理效应和晶体的生长机制. 这些微量杂质原子如何进入晶体的，在晶体中取代什么位置，那些杂质原子易于被晶体生长界面吸附，那些杂质原子不易进入晶体等问题，这些都与离子半径及其所在周期系的周期、族、原子序数的变化等有关.

4.2.3 离子的极化

一般地常把离子看作是一个具有确定半径的球体，而晶体结构就是这些球体按照一定方式堆积而成的. 同时，还常把离子看作是一个点电荷. 实际上，当离子在外电场的作用下，正、负电荷的重心将离开原子核而不再重合，正电荷将向外电场的阴极方向偏移，而负电荷将向外电场阳极方向偏移，使核外电子云变形，而产生了偶极矩，此时，整个离子将不再是个球体，大小也有所变化，结果就产生了极化现象，这种变化，称为离子的极化，其变化过程如图 4.9 所示.

在离子晶体中，每个离子均存在着双重作用，一方面是离子受

到周围离子所产生的外电场的作用，导致其极化，称为可极化性；另一方面离子本身极化周围的离子，即主极化，称为极化力．离子的极化，一般可从键力的加强，键长的减小，键的极性减低，离子配位反常以及有关的其他现象中觉察到．离子间的键合性质，一般地会随极化而改变．离子晶体的极化程度，一般取决于结构中离子的配位情况和有关离子的可极化性与极化力等．



(A) 未极化　(B) 有极化

(C) 强烈极化

图 4.9　离子极化示意图.

离子的可极化性，即被极化的大小，可由极化率 α 的大小表示

$$\alpha=\frac{\bar{\mu}}{E},\tag{4.21}$$

式中，α 称为极化率，它表示在单位强度的电场中产生的偶极矩，一般可采用离子的分子折射率作为 α 的度量，对于一定的离子，α 为一个常数．$\bar{\mu}=l\cdot e$，称为诱导偶极矩，l 为离子极化后正负电荷间距离，e 为电荷．E 为离子所在位置的有效电场强度．

对于离子的极化能力的大小，则可用极化力 β 来衡量，即

$$\beta=w/r^2,\tag{4.22}$$

式中 w 为离子的电价，r 为离子的半径．

不同的离子，由于其电子组态、离子半径和电价等因素不同，因而离子的极化也就有所不同，实验结果证明，存在着如下的规律性：(1) 离子半径越大，极化率也越大，极化力则越小；(2) 正离子的电价越高，极化率就越小，极化力则越大；(3) 负离子电价越高，极化率和极化力都趋于增大；(4) 原子的最外层具有 d^x（即 d 轨道中具有 x 个电子）的正离子，极化率和极化力都较大，且随电子数 x 的增加而增大；原子核最外层具有 18，或 18＋2 个电子的

正离子,极化力更大;而最外层具有 8 个电子的正离子，极化力最弱。

基于以上规律,总的来看,负离子主要因为半径大，因而易于变形,即容易被极化,且电荷越多,变形性就越大;但另一方面主极化作用则较低. 正离子一般由于半径较小,电荷集中等原因,它对周围负离子的主极化作用较强，而正离子本身的被极化的程度较弱. 不过,铜(Cu)型离子,由于其外层电子多,因此，它既易于被极化,但又具有较大的主极化作用. 在对称性高的晶体结构中,经常包含极化率小的离子,每个负离子都对称地被正离子所包围,而每个正离子也都对称地被负离子所包围. 例如 NaCl 晶体结构就是如此. 如果用极化力强的 Ag^+ 来代替 NaCl 晶体中极化力弱的 Na^+，则形成 AgCl，其离子间距为 2.77 Å，小于 Ag^+ 和 Cl^- 半径之和 2.99 Å (Ag^+ 半径为 1.13 Å，Cl^- 半径为 1.81 Å)，这就表明了 Cl^- 的电子壳层发生了变形.

当具有强极化力的离子和强极化率的离子结合在一起时，在它们之间,便发生了强烈的极化作用,而得到结合得极其牢固的络合离子,如 CO_3^{--}，NO_3^-，SO_4^{--}，PO_4^{3-} 等,以致在溶液中或是在熔体中都不易破坏这一络合基团，因此,在晶体结构中,络合离子的排布,宛如单个离子.

离子极化的结果,致使离子间的距离缩短,使晶体结构基元间的键合发生改变,使离子键向共价键过渡,从而导致晶体的一些性质发生变化. 在离子晶体中,离子极化还受到晶体对称性的制约,在极性晶体中,由于晶体中存在着极轴(对称分布的极轴除外),离子极化是不对称的,致使晶体中存在着自发极化,在晶体的宏观物理性质表现出极性,晶体的压电效应、热释电效应等都与晶体的自发极化有关. 在外电场的影响下,由于晶体离子极化的结果,也会呈现出极化现象,晶体极化是造成一些物理效应的根源,特别是一些晶体的非线性极化现象所引起的一些效应，如电光、变频等效应，这些效应在激光调制、倍频等新技术中得到越来越多的应用。

§4.3 共 价 键

关于共价键的本质问题，远比离子键复杂得多，需要从量子力学的基础上，才能获得较为圆满的解释。

同种原子或电负性相差很小的原子，结合成分子或晶体时，显然，这种原子间的键合是不能用离子键的静电作用力来解释，而是形成了另一种键，即共价键。由共价键结合结构基元所组成的晶体，称为共价键晶体。

由近代化学键理论可知，最常用的有两种共价键理论，即电子配对法和分子轨道法，现将二者的要点分述如下。

4.3.1 电子配对法

电子配对法（Valence Bond Theory，简称 V. B 法）要点如下：

（1）自旋相反的成单电子相互接近时，可形成稳定的化学键。

（2）一个电子与另一个电子配对后，就不能再与第三个电子配对。

（3）电子云最大重叠原理：电子云重叠愈多，键能就愈大，共价键愈牢固。

根据电子云最大重叠原理，可推论出不同的原子轨道，具有不同的成键能力，即

s 电子的成键能力 $f_s=1$，

p 电子的成键能力 $f_p=\sqrt{3}$，

d 电子的成键能力 $f_d=\sqrt{5}$，

f 电子的成键能力 $f_f=\sqrt{7}$。

成键能力较大的轨道，所形成的共价键较为牢固，对于主量子数 n 相同的原子轨道形成的共价键来说，p-p 键一般要比 s-s 键稳固。

根据电子云最大重叠原理，两个原子为了形成一个稳定的键，必须使用相对于键轴具有相同对称性的原子轨道．例如：对于成单 s 与 p 电子的原子来说，能形成共价键的原子轨道为

$$s\text{-}s,\quad p_x\text{-}s,\quad p_x\text{-}p_x,\quad p_y\text{-}p_y,\quad p_z\text{-}p_z.$$

一般来说，上述的电子配对法同样也适用于多原子分子，但也出现了实验与理论的矛盾．例如：对于金刚石晶体（无限大的分子）而言，C 原子基态的电子组态为：$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$，其中只有两个未成对的电子，所以只能构成两个共价键．如果把一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 上去，C 原子基态的电子组态（电子构型）就变为

$$1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1.$$

这样，就有了 4 个未成对的电子，可以构成 4 个共价键了，但在这 4 个未成对的电子中，有 3 个是 p 电子，1 个是 s 电子，所构成的 4 个共价键应是不同的，其中由 p 电子构成的 3 个共价键，根据电子云最大重叠原理，p_x，p_y，p_z 三者应当相互垂直，而且是有方向性的；但由 s 电子构成的共价键，应是没有方向性的．而且 p 电子的成键能力较 s 电子为大，因此金刚石中应该有 3 个键比较稳定，1 个键则不够稳定，但实验证明，4 个 C-C 键是完全相等的．为解决这一理论推算与实验结果的矛盾，早在 1931 年间，泡令和斯来脱（Slater）就提出了杂化轨道理论，比较完满地解释了单用电子配对法不能说明的许多实验现象．

在金刚石晶体结构中，成键的轨道不是单纯的 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$，而是由它们杂化起来，重新组成 4 个新轨道．每个新轨道均含有 $(1/4)s$ 和 $(3/4)p$ 的成分，这样的轨道，称为杂化轨道，即

每个 C 原子有 4 个 sp^3 电子组态，这种电子组态体现出 4 个单键，这些键自每一个 C 原子指向四面体的各顶角，而该 C 原子位于四面体的中心点，键角为 109°28′，由于每一个 C 原子和 4 个不处于同一平面内的原子相联结，所以不可能形成封闭的分子，而只能形成一种在三维空间中无限延伸的大分子．金刚石为典型的共价键晶体．

元素周期系的第一、第二周期元素的杂化轨道，只能是 s 轨道与 p 轨道杂化，所有可能的杂化型式，见表 4.10.

表 4.10　s 轨道与 p 轨道的杂化

杂化类型	sp	sp^2	sp^3
杂化轨道间夹角	180°	120°	109°28′
几何形态	直线型	正三角形	正四面体
实例	CO_2	NO_3^-	金刚石

对于第三周期元素以及以后的一些元素，d 轨道和 f 轨道均可参予成键，因此也可以包括 s，p，d，f 电子的杂化轨道形式，这些杂化轨道多在络合物中体现出来. 例如：在 $Ni(CN)_4^{2-}$ 中体现出 dsp^2 杂化轨道. 在 $Mo(CN)_8^{4-}$ 中体现出 d^4sp^3 杂化轨道. 在 $Ta_6Cl_{12}^{6+}$ 中体现出 p^2d^4fs 杂化轨道形式. 在 $MoSi_2$ 晶体中，Mo 用 $p^3d^4f^2s$ 杂化轨道，有 10 个共价键与 Si 相联，属于 D_{4h}-$4/mmm$ 点群. 包含有 f 轨道的杂化理论对于深入了解我国的丰产元素钼、钨、锑的化合物和钽、铌、铀等的晶体化学是有很大帮助的.

4.3.2　分子轨道法

分子轨道法（Molecular Orbital Theory，简称 MO 法）认为原子形成分子后，电子不再属于原子轨道，而是在一定的分子轨道中运动，其情况宛如原子中的电子在原子轨道中运动，价电子不再认为是定域在个别原子之内，而是在整个分子中运动，可以按照原子中电子分布的原则来处理分子中电子的分布. 分子轨道法的要点如下：

（1）分子中每一个电子的状态，可用分子轨道，即用一个波函数 ψ 来描述，而电子在微体积 $d\tau$ 内出现的几率，可用 $\psi^2d\tau$ 来表示.

（2）分子的总能量 E，可用下式表示：

$$E = \sum_i N_i E_i, \tag{4.23}$$

式中 E_i 为第 i 个分子轨道 ψ_i 相应的能量，N_i 是在分子轨道 ψ_i 上的电子数目，$N_i = 0, 1, 2$.

（3）每一分子轨道 ψ_i 上只能容纳 2 个自旋方向相反的电子，服从泡利原理.

（4）在不违反泡利原理的前提下，分子中的电子将尽先占有能量最低的轨道，而服从能量最低原理.

（5）分子轨道 ψ 可近似地用原子轨道的线性组合来表示，即

$$\psi = C_1\psi_a \pm C_2\psi_b, \tag{4.24}$$

或

$$\psi = C_1(\psi_a \pm \lambda\psi_b), \tag{4.24'}$$

式中 ψ_a 为 a 原子的原子轨道，ψ_b 为 b 原子的原子轨道，C_1, C_2 为线性系数，$\lambda = \frac{C_2}{C_1}$，若把归一化系数 C_1 略去，则有

$$\psi = \psi_a \pm \lambda\psi_b, \tag{4.25}$$

式中"+"号代表成键分子轨道，"—"号代表反键分子轨道. 成键分子轨道的能量比原子轨道的能量低，而反键分子轨道的能量比原子轨道的能量高. 原子轨道和分子轨道的相对能级，如图 4.10 所示.

从分子光谱的研究或从量子力学的计算中得知，在两个分子轨道上的电子，如角动量沿键轴(即由二核所构成的方向)的分量为零，这样的分子轨道称作 σ 轨道，两个 σ 轨道中能量较低的 ψ_{I} 称为成键 σ 轨道，以 σ_{1s} 表示，而能量较高的 ψ_{II} 称为反键 σ 轨道，以 σ_{1s}^* 表示. 成键 σ 轨道的电子云在核间最为密集，而反键 σ 轨道的电子云在核间比较稀疏，它们的界面形状如图 4.11 所示.

在 σ 轨道上的电子称为 σ 电子，在成键 σ 轨道上的电子称为成键 σ 电子，在反键 σ 轨道上的电子称为反键 σ 电子，成键电子使分子稳定，反键电子使分子有离解的倾向. 由于 σ 轨道上电子的稳定性而构成的共价键，称为 σ 键.

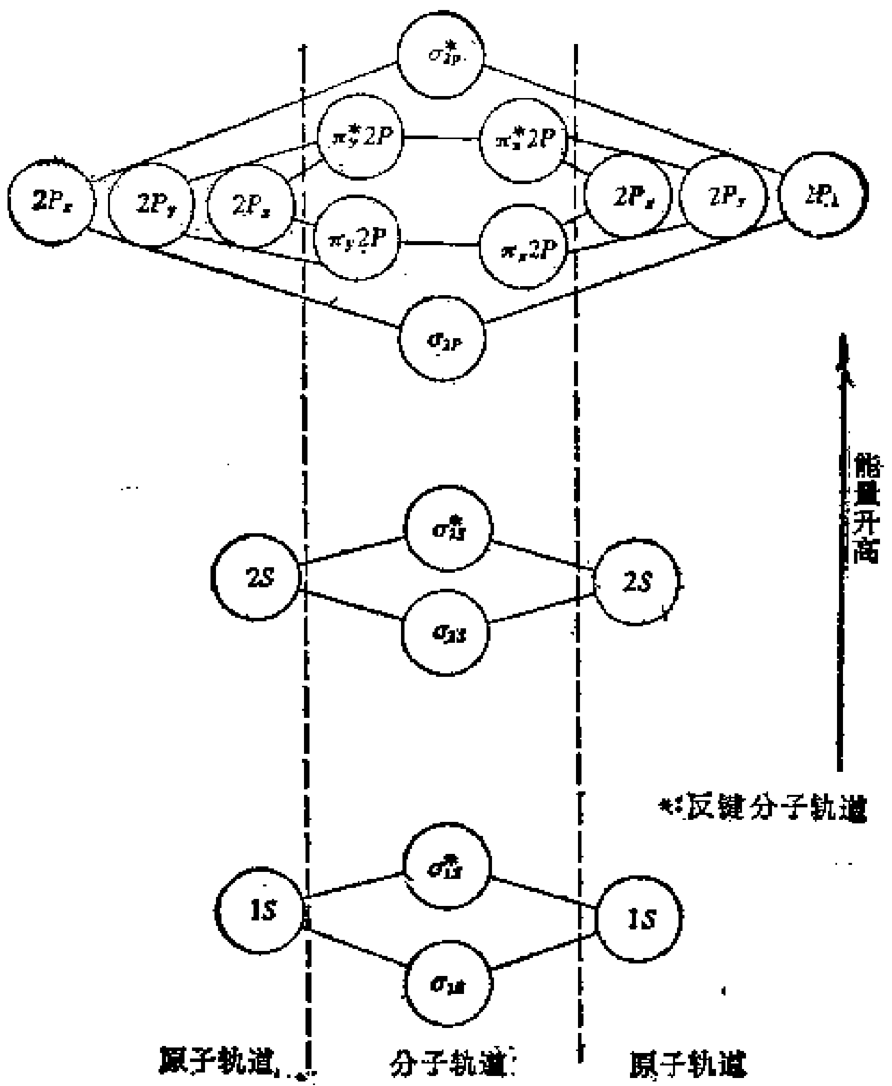


图 4.10　原子轨道与分子轨道相对能级图.

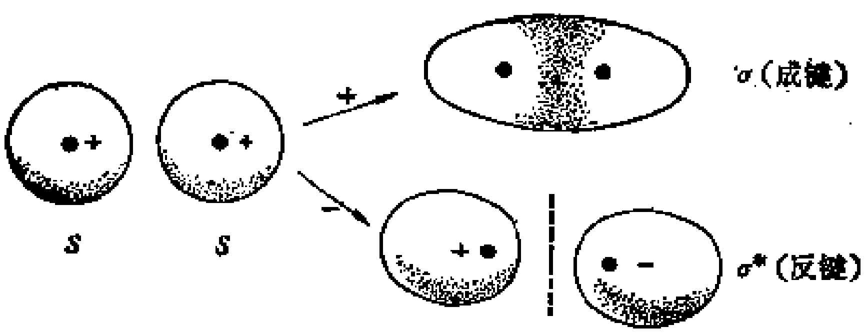


图 4.11　成键 (σ) 与反键 (σ*) 轨道界面形状示意图.

在两个分子轨道上的电子，若其角动量沿键轴的分量等于一个单位，这样的分子轨道称作 π 轨道，在 π 轨道中，能量较低的称

为成键 π 轨道，以 π_{y2p} 表示。能量较高的称为反键 π 轨道，以 π^*_{y2p} 表示。

成键 π 轨道与反键 π 轨道的电子云界面形状如图 4.12 所示。

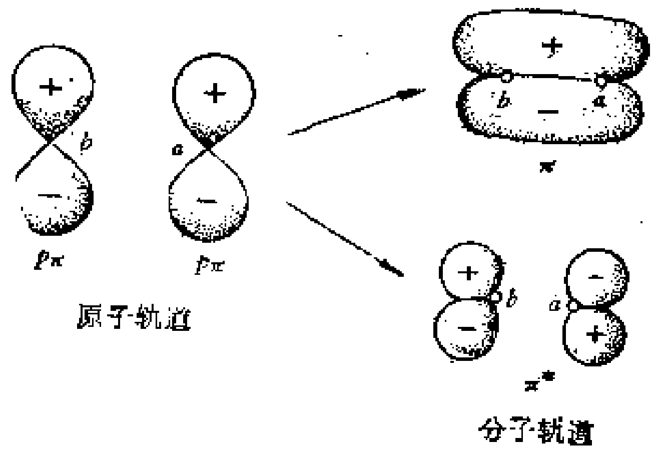


图 4.12　成键 (π) 和反键 (π^*) 轨道的界面形状示意图.

p_z 与 p_z 轨道沿 x 轴互相靠近时，可以构成 π_{z2p} 及 π^*_{z2p} 轨道，形状与性质完全和 π_{y2p} 及 π^*_{y2p} 轨道相同，只不过是在空间的位置相差 90° 而已。

在 π 轨道上的电子称为 π 电子，由成键的 π 电子构成的共价键称为 π 键. 由 1 个 π 电子构成的称为单电子 π 键，由 1 对 π 电子构成的则称为双电子 π 键，简称 π 键. 由 1 对 π 电子和 1 个 π^* 电子构成的称为 3 电子 π 键，1 对 π 电子和 1 对 π^* 电子，不可能构成共价键.

(6) 分子轨道 ψ 亦可由 3 个以上原子的原子轨道

$$\phi_a, \phi_b, \phi_c, \cdots$$

组成，即

$$\psi = C_1\phi_a + C_2\phi_b + C_3\phi_c + \cdots, \qquad (6.26)$$

这就是通常所说的多中心分子轨道，意思是分子轨道中包含有数个核。

4.3.3 键参数

(1) 键长与原子共价半径　在共价键晶体中，共价键内部作

用力是主要的，而键与键间的相互作用力是次要的. 因此，同类原子的共价键在不同的化合物中，几乎保持一定的键长，而且在A-B

表 4.11 原子的共价半径(Å)*

(A) 正常半径(Å)

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
单键	0.30	1.34	0.90	0.88	0.77	0.74	0.74	0.72
双键	—			0.76	0.67	0.62	0.62	0.54
三键	—			0.68	0.60	0.55	0.50	
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
单键		1.54	1.30	1.18	1.17	1.10	1.04	0.99
双键					1.07	1.00	0.94	0.89
三键					1.00	0.93	0.87	
		K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
单键		1.96	1.74	1.26	1.22	1.21	1.17	1.14
双键					1.12	1.11	1.07	1.04
		Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
单键		2.11	1.92	1.44	1.40	1.41	1.37	1.33
双键					1.30	1.31	1.27	1.23
		Cs	Ba	Tl	Pb	Bi		
单键		2.25	1.98	1.48	1.47	1.46		

(B) 四面体半径(sp^3杂化)(Å)

	Be 1.06	B 0.88	C 0.77	N 0.70	O 0.66	F 0.64
	Mg 1.40	Al 1.26	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99
Cu 1.35	Zn 1.31	Ga 1.26	Ge 1.22	As 1.18	Se 1.14	Br 1.11
Ag 1.52	Cd 1.48	In 1.44	Sn 1.40	Sb 1.36	Te 1.32	I 1.28
Au 1.50	Hg 1.48	Tl 1.47	Pb 1.46	Bi 1.46		

(C) 八面体半径 (d^2sp^3 杂化) (Å)

Fe^{II} 1.23	Co^{II} 1.32	Ni^{II} 1.39	Ru^{II} 1.33			Os^{II} 1.33			
	Co^{III} 1.22	Ni^{III} 1.30		Rh^{III} 1.32			Ir^{III} 1.32		
Fe^{IV} 1.20		Ni^{IV} 1.21			Pd^{IV} 1.31			Pt^{IV} 1.31	Au^{IV} 1.40

sp^3d 杂化 (Å)

Ti^{IV}	Zr^{IV}	Sn^{IV}	Te^{IV}	Pb^{IV}
1.36	1.48	1.45	1.52	1.50

* 引自R.C. Evans, An, Introduction to Crystal chemistry,Second Edition (1963).

型共价键中,原子A及B间的距离大多等于A-A及B-B键长间的算术平均值: $r_{AB}=\frac{1}{2}(r_{A-A}+r_{B-B})$. 同类原子间键长的 $\frac{1}{2}$, 即称为该原子共价半径, 因而键长近似等于共价半径之和, 即: $r_{A-B}=r_A+r_B$. 一些原子的共价半径(Å)列出在表 4.11 中.

原子共价半径的加和规则,对于某些情况是合适的,但对另一些情况则有偏差,其影响键长的因素有

(A) 键型发生变异的影响: 有 π 键的双键和三键的键长与单键的不同. 双键和三键各有一套共价半径.

(B) 键极性的影响: 极性键的键长常较共价半径加和得到的为小, 其缩短值约与原子间电负性的差值 (Δ) 成正比, 可用下式来求键长:

$$r_{A-B}=r_A+r_B-0.09\Delta,$$

r_{A-B} 为所求的键长, r_A, r_B 分别为A原子和B原子的共价半径.

(C) 键性质的影响: 成键电子的性质, 也随轨道的杂化情况而不同,当轨道的杂化稍有改变时也会影响到键长.

(D) 电荷对键长的影响: 在同一周期中的元素, 共价半径常随原子序数的增加而变小, 这主要是由于有效核电荷的逐渐增加的缘故,因此,凡是能改变有效核电荷对价电子影响的因素, 均会

表 4.12　原子间的共价键的键能数值(千卡/摩尔，25℃)

原子间的键型	键　能	原子间的键型	键　能
H—H	104.2	N—H	93.4
F—F	36.6	P—H	76.8
Cl—Cl	58.0	As—H	66.8
I—I	36.1	Sb—H	60.9
O—O	31.1	C—H	98.8
O═O	118.3	Si—H	76.5
S—S	50.9	Ge—H	69.0
Se—Se	44.0	Sn—H	60.4
Te—Te	33	O—F	44.2
N—N	38.4	N—F	64.5
N≡N	226.0	P—F	116
P—P	46.8	As—F	120
As—As	32.1	Sb—F	107
Sb—Sb	30.1	C—F	117
Bi—Bi	25	Si—F	143
C—C	82.6	B—F	153
C═C	147	O—Cl	48.5
C≡C	194	O—H	110.6
Si—Si	46.4	S—Cl	59.7
Ge—Ge	38.2	N—Cl	47.7
Sn—Sn	34.2	Si—Cl	85.7
B—B	79.3	Ge—Cl	97.5
Li—Li	26.3	N—O	46
Na—Na	18.0	N═O	146
K—K	13.2	C—O	84.0
Rb—Rb	12.4	C═O	174
Cs—Cs	10.7	Si—O	88.2
S—H	81.1	C═N	147
Se—H	66.1	C≡N	213
Te—H	57.5	C═S	119

改变键长.

(2) 键能　如上所述，在共价键晶体中，共价键内部的相互作用力是主要的，而键与键间的相互作用力是次要的，因此，键能和

键长一样，也是具有加和性。一些原子间的共价键的键能数值见表 4.12。

影响键能的因素如下:

(A) 原子轨道的重叠越多，键能越大。

(B) 一般来说，原子半径越小，键能越大。

(C) 孤对电子间的斥力，可能超过键与键的作用，特别是在原子半径很小的情况下，更加显著。空轨道可以容纳相邻原子的孤对电子，从而减少了孤对电子的相互作用。

(D) 一般来说，随着键的极性的增大，键能亦逐渐增大。

(3) 键角　在具有共价键的晶体结构中，键与键之间的夹角称为键角。键角是反映晶体空间结构的重要因素之一，有了键长与键角，便可了解原子之间的联系和堆积方式，还可了解到原子的配位数以及配位多面体的联结方式等，从原则上讲，键角也可以由量子力学的近似方法求得，但对复杂的晶体结构而言，目前仍然通过光谱和晶体的衍射实验等来测定其键角。

共价键的方向性，主要取决于原子轨道的方向性，当两个原子键合时，即在此等方向作电子云重叠，换言之，即在此等方向形成分子轨道，所以键角主要取决于各原子轨道或电子云分布的方向性。很显然，由 2 个 p 电子云构成的 σ 键，其键角应为 90° 左右，但要比较彻底地解决键角问题，却需要依赖于杂化轨道的理论。

(i) s-p 两个杂化轨道间的夹角。在 s-p 两个杂化轨道中，若已知所含 s 成分的百分率各为 α_1，α_2，根据下式:

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{\alpha_1\alpha_2}{(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)}}, \tag{4.27}$$

即可求出键角 θ。

在一般的情况下，各杂化轨道所含 s 成分百分率相同，即

$$\alpha_1 = \alpha_2,$$

则式 (4.27) 变为

$$\cos\theta = \frac{\alpha}{1-\alpha}. \tag{4.28}$$

式(4.28)对 $s-p$ 杂化轨道的键角的预测很有用处，例如在金刚石晶体结构中，每个C原子均有4个 sp^3 杂化轨道，$\alpha = \frac{1}{4}$，故可求得的键角 $\theta = 109°28'$.

(ii) $d-s-p$ 杂化轨道间的夹角. 根据杂化轨道函数的推算，可求得下式:

$$\alpha + \beta\cos\theta + \gamma\left(3/2\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right) = 0, \qquad (4.29)$$

式中 α, β, γ 分别代表 s, p, d 电子在 $d-s-p$ 杂化轨道中所占有的百分率. 若已知 s, p, d 电子所占有的百分率，则可利用式(4.29)计算 dsp^2 或 d^2sp^3 等杂化轨道的夹角 θ. 在 dsp^2 杂化轨道中，总电子数为4，其中 s 电子为1个，p 电子为2个，d 电子为1个，即

$$\alpha = \frac{1}{4},\ \beta = \frac{1}{2},\ \gamma = \frac{1}{4},$$

代入式(4.29)，即可求得 $\theta = 90°$，在络合离子 $Ni(CN)_4^{--}$ 中存在有 dsp^2 杂化轨道，键角 θ 为 $90°$. 在 d^2sp^3 杂化轨道中，

$$\alpha = \frac{1}{6},\ \beta = \frac{1}{2},\ \gamma = \frac{1}{3},$$

代入式(4.29)，可求得 $\theta = 90°$，或 $180°$，在络合离子 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 中存在有 d^2sp^3 杂化轨道，6个配位体 NH_3 对称地分布在Co原子周围，其键角 θ 正好为 $90°$ 或 $180°$.

4.3.4 共价键晶体的特点

(1) 在共价键晶体中，既无自由电子，又无离子，故典型的共价键晶体应呈现为一种绝缘体.

(2) 共价键晶体对光具有较大的折射指数及大的吸收系数.

(3) 共价键晶体，由于键力强度很大，因而很坚固，熔点和硬度也比较高.

(4) 当共价键晶体中仅含有成双的电子时，这些晶体即不具有磁力矩，而是逆磁性的，它们不被磁场所吸引，而却为磁场所排

序。与此相反，那些被磁场所吸引的物质，被称为顺磁性物质。

§4.4 金 属 键

金属元素一般都倾向于丢失电子，从而形成正离子，而释放出来的电子，可以游移于正离子之间，而且其流动性与活动范围是很大的，这些电子称为自由电子气，这些自由电子将和全部正离子"胶合"在一起，这种键合力称为金属键．因此，金属一般可看作是自由电子气和沉浸在其中的正离子所构成的，所以金属键是没有饱和性和方向性的。

金属晶体与离子晶体不同之处在于，离子晶体中有正负两种离子，而在金属晶体中却只有正离子，而负离子的作用被自由电子所代替．而金属键也不同于共价键，金属中的自由电子，并不象共价键那样仅属于某些固定原子所占有，而是属于整个晶体中所有原子的，只不过在一瞬间围绕某一原子运动而已。

由于金属中存在着松散的自由电子，因而就导致了金属晶体具有很高的电导率与热导率，较强的金属光泽，良好的延展性，不透明性以及金属在酸性溶液中能够被 H^+ 离子所置换等性质．

由于金属键没有方向性和饱和性，因此金属晶体具有配位数大和密度高等特征，其晶体点阵结构可看成是由等径圆球紧密堆砌而成的。

用量子力学处理金属键的观点有两种，一种是和分子轨道法相似，将整个晶体看作是一个大分子．许多原子形成晶体时，由于原子间的相互作用，各原子中的每一能级分裂成和系统中原子数目同样多的非常靠近的能级，而能级差的间隔极小，这些能级常连成一片形成能带．另一种方法是电子配对法，即认为金属晶体中的原子保存有原来原子的主要特征，每一金属原子各以一定数量的价电子与其周围相邻原子形成化学键，这种化学键与共价键类似，不过每一键中不是 2 个电子，平均起来只是几分之一的电子．实际上，现在已相当地明确金属键在本质上是一个多中心型共价

键.最重要的论据之一是金属中的原子半径和共价键半径很相近.例如金属锂(Li)中的键长为 3.04 Å,这与应用量子力学计算得到的 Li-Li 单电子键键长 3.02 Å 相接近.

4.4.1 能带理论的基本要点

金属的能带理论认为价电子在晶体点阵形成的三维周期性势场中运动. 该理论是研究固体中电子运动的一个主要理论基础.根据这个理论基础,人们第一次说明了固体为什么有导体和非导体之间的区别,后来,这个理论又发展成为分析半导体的理论基础.

能带理论的基本要点如下:

(1) 金属原子的少数价电子,为了适应金属晶体结构高配位数的要求,成键时,价电子必须是离域的,而不再从属于任何一个特定的原子,而是所有的价电子均属于整个金属晶体,形成的金属键是一种离域的多中心键,这样就可以应用分子轨道理论讨论金属键的本质问题.

(2) 金属晶体是由许许多多金属原子组成的金属大分子所构成的.每一种原子轨道发展成相应的分子轨道,而相邻分子轨道间的能量差很小,以致可以认为各能级间的能量变化基本上是连续的,称为能带.根据原子轨道能级的不同,金属晶体中可以有不同的能带,每一能带中包含许多非常靠近的能级,电子稍受激励,即可以从一个能级移向另一个能级.由已充满电子的原子轨道能级所形成低能量能带,称为满带.由未充满电子的能级所形成的高能量能带,称为导带.这两种能带之间的能量差通常很大,电子很难逾越,所以把这两种能级间的能量间隔称为禁带.例如金属锂的电子组态为 $1s^2 2s^1$,其中 $1s$ 能带是个满带,而 $2s$ 能带是个导带,二者之间的能量差比较大,它们之间的间隔称为禁带,如图 4.13 所示.

由于满带与导带之间存在着禁带,因此电子很难从 $1s$ 满带跃迁到 $2s$ 导带,但 $2s$ 能带中的电子稍受激励,就可在相邻能级中自

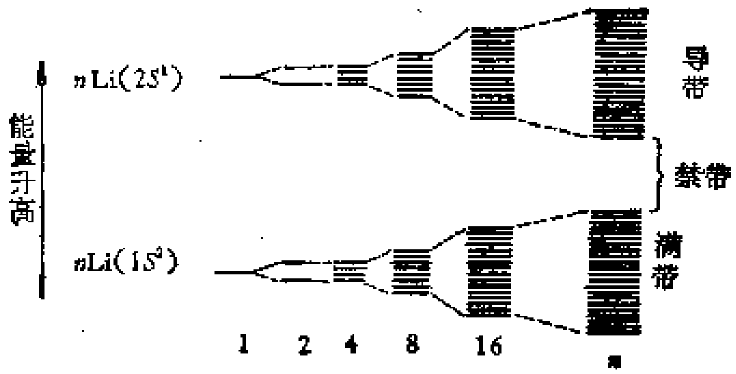


图 4.13 金属锂(Li)的能带模型.

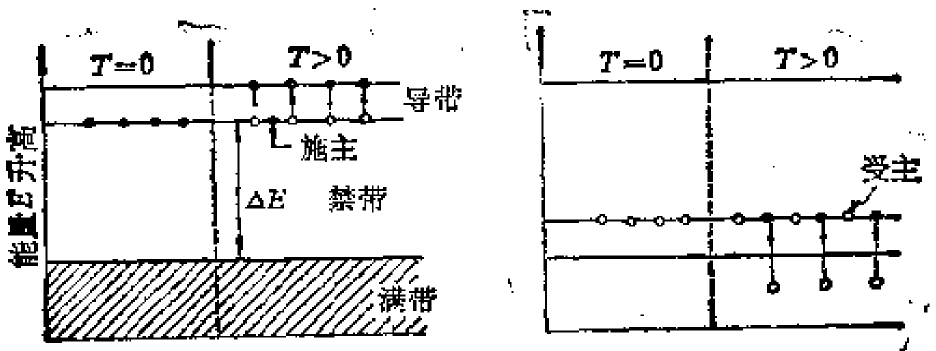
由运动，所以金属锂(Li)具有很好的导电性，而能带的禁带宽度取决于原子结构与晶体结构.

(3) 金属晶体中相邻近的能带，可以互相重叠，这就意味着不同能带中的某些能级的能量相同，例如 Mg($1s^22s^22p^63s^2$) 的 $3s$ 能带应该是一个满带，它似乎应该是一个非导体，但由于 Mg 的 $3s$ 能带和空的 $3p$ 能带很接近，从而可以发生重叠，因此，$3s$ 能带中的电子可以升级而进入 $3p$ 能带运动，因而 Mg 仍然是个良好的导体.

根据能带理论的观点，物质的能带之间的能量差和能带中电子填充的情况决定着这一物质是导体、非导体还是半导体. 如果物质的所有能带都全充满，或高能带全空，而且能带间的能量间隔很大，这种物质将是一个非导体. 如果一种物质的价电子能带是半充满或价电子能带与上面一个空的能带互相重叠，诸如 Ag，Cu，Zn 等单质晶体，则是导体. 还有半导体晶体，例如 Si，Ge，GaAs 等晶体，由于在点阵结构中存有点缺陷(空穴、掺质和杂质等)，这种点缺陷在晶体中引入了附加能级，引起了有条件的导电现象. 半导体的能带与杂质能级关系，如图 4.14 所示.

在图 4.14 中，施主是指杂质(掺质)提供半导体禁带中带有电子的能级"●"，在 Si，Ge 半导体晶体中掺入磷、砷、锑作为杂质，这是施主杂质. 受主是指杂质提供半导体禁带中空的能级"○"，在 Si，Ge 半导体晶体中，掺入少量的铝、镓、铟作为杂质，这是受主杂质.

含有施主杂质的半导体，其导电往往几乎完全是依靠由施主



(A) n型半导体　　(B) p型半导体

图 4.14　施主能级与受主能级示意图.

表 4.13　金属原子半径*(Å)

配位数 \ 周期族	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA
	Li	Be											B
12	1.56	1.12											
8	1.52	1.07											0.91
	Na	Mg											Al
12	1.92	1.60											1.43
8	1.86	1.55											1.39
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
12	2.38	1.97	1.66	1.47	1.36	1.30	1.27	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37	1.53
8	2.31	1.91	1.60	1.42	1.31	1.26	1.24	1.23	1.22	1.22	1.24	1.32	1.48
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rb	Pd	Ag	Cd	In
12	2.53	2.15	1.82	1.60	1.47	1.39	1.35	1.34	1.34	1.37	1.44	1.54	1.67
8	2.43	2.07	1.76	1.54	1.43	1.36	1.32	1.31	1.31	1.34	1.40	1.49	1.62
	Cs	Ba	稀土	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
12	2.72	2.24	1.86	1.62	1.49	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.46	1.59	1.71
8	2.62	2.17	1.80	1.57	1.44	1.37	1.33	1.31	1.32	1.35	1.42	1.52	1.68

配位数	镧系													
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
12	1.82	1.82	1.81	—	—	1.98								
8	1.82	1.82	1.81			2.04	1.78	1.77	1.75	1.76	1.73	1.74	1.93	1.73

配位数	锕系												
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	m_v	No
12	1.80	1.60	1.38	1.30	1.64								
8	1.80	1.63	1.54	1.50	1.64								

* 金松寿著,量子化学基础及其应用,上海科学技术出版社 (1980).

热激发到导带的电子，这种主要依靠电子导电的半导体，称为 n 型半导体．含有受主杂质的半导体，由于满带中有些电子激发到受主能级，而产生许多空穴，半导体的导电性主要依靠空穴，这种主要依靠空穴导电的半导体，称为 P 型半导体．

4.4.2 金属原子半径

金属原子半径数据，对于研究金属和合金的结构、性能等有着重要作用．

利用X射线衍射方法，可求得金属单质晶体的晶胞参数和相邻金属原子的间距，将金属原子的间距等分，即为金属原子半径．金属原子半径（Å），见表 4.13．

4.4.3 金属单质晶体的紧密堆积结构

由于金属键是球形对称的，而且不存在相邻原子的方向性和化学计量比等的限制，因此组成金属单质晶体的原子倾向于形成最紧密的堆积，其原子的配位数为 12，这种最高的配位数相当于等径圆球的最紧密的堆积，即达到了密堆积的最大限度．

大多数金属单质晶体属于三种基本的点阵类型，其中两种类

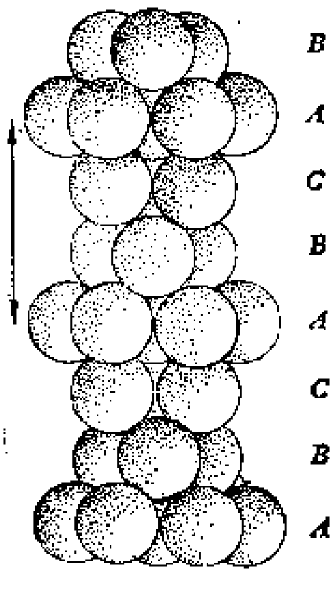


图 4.15 立方最紧密堆积结构模型．

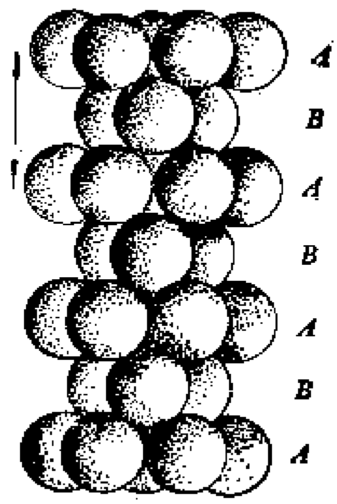


图 4.16 六方最密堆积结构模型．

型组成最紧密的等径圆球堆积，即立方最紧密堆积（A_1）和六方最紧密堆积（A_3），它们的配位数均为12。第三种为立方体心紧密堆积（A_2），它的配位数为8．

立方和六方最紧密堆积的每一层的堆积方式是一样的，在一个平面内的每一个球，均有6个紧密相邻的球，而两者堆砌的差异只是层序不同而矣，立方最紧密堆积的层序是 $ABCABC\cdots\cdots$ 即第四球体层与第一球体层位置相同，所以在这样的方向上，出现了一系列的3次螺旋对称轴，这种螺旋轴反映到宏观上相当于立方体的4个3次轴中的任1个3次对称轴，空间群为 $Fm3m$。立方最紧密堆积的晶体结构模型，如图4.15所示。

在六方最紧密堆积中，层序为 $ABAB\cdots\cdots$，即第三球体层与第一球体层位置相同，在球体层相互叠加的方向上，形成了一系列 6_3 螺旋轴和另一系列 $\bar{6}$ 反轴，这种最紧密堆积相当于两个初基六方点阵叠加在一起，并出现 c 滑移面，晶胞内两个原子坐标为[(2/3, 1/3, 1/4)]和[(1/3, 2/3, 3/4)]，空间群为 $P63/mmc$。六方最紧密堆积的晶体结构模型如图4.16所示。立方体心紧密堆积形式如图4.17所示。

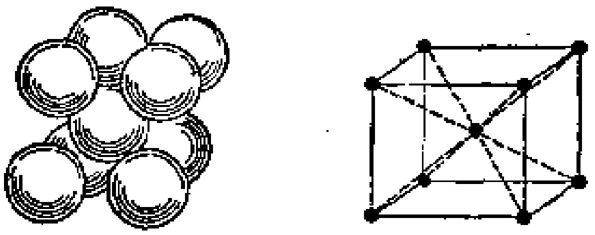


图4.17 立方体心紧密堆积结构模型.

在立方体心紧密堆积过程中，第三层与第一层叠加的位置相同。按照这种方式紧密堆积的球体层垂直于4次对称轴，晶胞内原子坐标为 $\left[\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)\right]$。空间群为 $Im3m$，$Z=2$。

一个晶胞中所包含 n 个球体体积的总和与晶胞体积之比，称为这种紧密堆积的空间利用率，在等径圆球最紧密堆积中，其空间利用率为74.05%。因此，在堆积过程中，尚存有一定的空隙，此空隙占整个球体空间的25.95%，而且所存在的空隙有两种类型，一种是四面体空隙，另一种是八面体空隙，前者由四个球体堆积而成，球体中心联线形成四面体，后者由6个球体堆积而成，球体中

心联线构成八面体． 立方与六方最紧密堆积所形成两种空隙类型，如图 4.18 所示．八面体空隙的体积略大于四面体空隙．

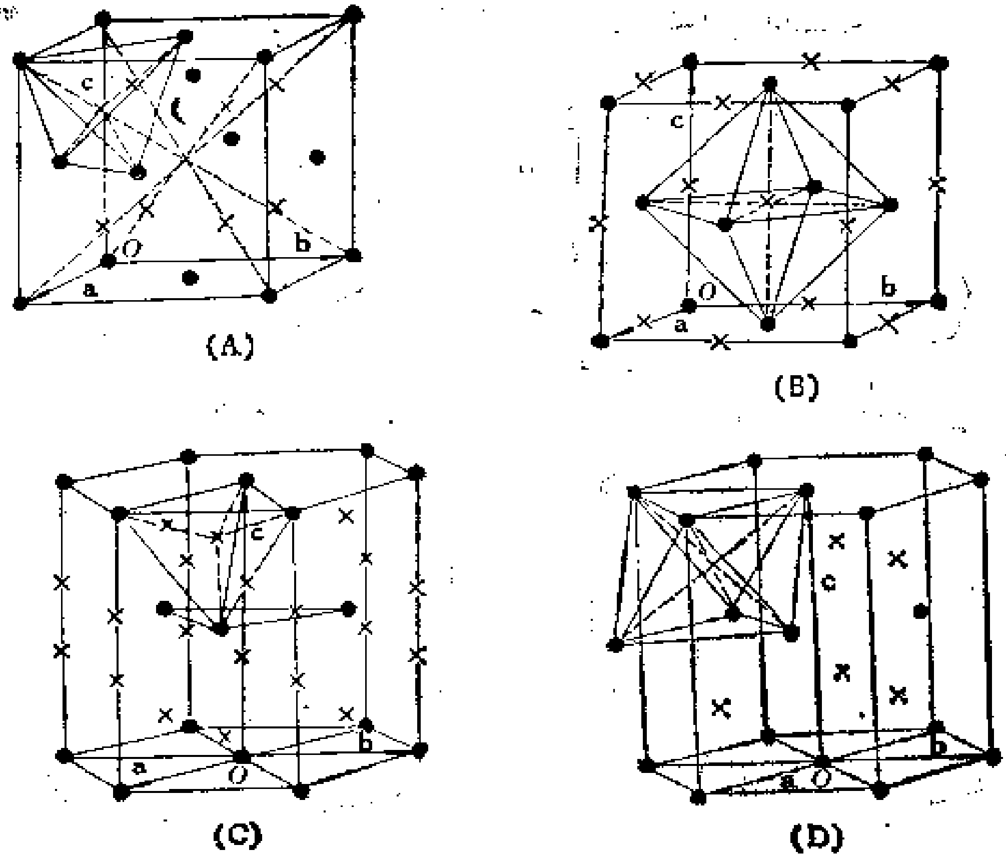


图 4.18 立方与六方最紧密堆积所形成的两种空隙类型．
(A) 立方-四面体空隙； (B) 立方-八面体空隙； (C) 六方-四面体空隙；
(D) 六方-八面体空隙．图中：●等径圆球；×空隙位置．

在由 n 个圆球所形成的最紧密堆积中，四面体空隙的个数应有 $2n$ 个，而八面体空隙，则应有 n 个．因为环绕每个球体均有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙，而每个空隙又分别为 4 个和 6 个球体所公有的缘故．金属单质晶体只有作紧密堆积，才能符合晶体具有最小内能的原理．

对于不等径球体的堆积，球体有大有小，这种堆积可看作是由较大球体作等径球体式的最紧密堆积后，而在其空隙位置中填充较小的球体所构成．这时，若小球的球体较小时，则填充在四面体空隙中；若较大时，则填充在较大的八面体空隙中，如果更大，则将堆积方式稍加改变，使其产生较大空隙，以便于填充．离子晶体可

看作是由不等径圆球堆积成的，大球为负离子，而小球为正离子．在金属合金中的间隙固溶体，也可看作是一些较小的离子或原子作为杂质，而填充在金属原子紧密堆积所形成的空隙中，碳素钢中的C就是以这种形式存在的．

§4.5 范德瓦耳斯键

离子键、共价键和金属键，这三种类型的化学键，都是相邻原子间比较强的相互作用力，键能约为 30—150 千卡/摩尔，原子间靠这种键结合成晶体．在物质的聚集态中，分子与分子间还存在着另一种较弱的吸引力，如气体分子能够凝聚成液体和固体，主要依靠这种分子间的作用力．这种分子间的作用力，称为范德瓦耳斯力，其形成的键，称为范德瓦耳斯键（The Van Der Waals Bond），这种键的键能大约只有几个千卡/摩尔，比化学键能约小 1—2 个数量级．具有范德瓦耳斯键型的晶体，其沸点、熔点、气化热、熔化热、溶解度、表面张力、粘度等物理化学性质与其他键型的晶体有明显不同．

对于范德瓦耳斯键的本质的认识，随着量子力学的发展而逐步深入，我国著名化学家唐敖庆教授早在五十年代，从解决数学问题入手，就对范德瓦耳斯键的理论作了全面透彻的阐述．

范德瓦耳斯键主要来源于三种力，现分别叙述如下．

4.5.1 取向力

取向力发生在极性分子与极性分子之间．极性分子的偶极之间必然存在着互相吸引，而同时使分子有定向排列的趋势．分子的偶极矩 μ_i 越大，吸引力越大，温度升高会降低分子定向排列的趋势，从而亦降低偶极间的吸引力．用经典力学可推引出这种静电作用的平均能量 E_1 为

$$E_1(r) = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{kTr^6}. \tag{4.30}$$

对于同类分子，$\mu_1=\mu_2$，因此，式(4.30)变为

$$E_1(r)=-\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kTr^6}, \tag{4.31}$$

式中 μ_1，μ_2 为两个相互作用分子的偶极矩，r 为相互作用分子间的距离，k 为玻耳兹曼常数，T 为绝对温度，负值(—)代表能量降低。

4.5.2 诱导力

在极性分子和非极性分子之间也存在吸引作用，因为非极性分子在极性分子偶极矩电场的影响下，会发生极化作用，即电子云会发生变形，产生诱导偶极矩，这两种偶极矩又必然发生吸引，此种作用力称为诱导作用力(也称为德拜力)．诱导作用的程度，将随极性分子的偶极矩 μ 的大小而改变． 另一分子的极化率 α 越大，此诱导作用亦越大．用经典力学可推出由于诱导作用所引起的吸引能 E_2 为

$$E_2(r)=-(\alpha_1\mu_1^2+\alpha_2\mu_2^2)/r^6. \tag{4.32}$$

对于同类分子，则 $\mu_1=\mu_2$，$\alpha_1=\alpha_2=\alpha$，则有

$$E_2(r)=-2\alpha\mu^2/r^6, \tag{4.33}$$

式中 μ_1，μ_2，α_1，α_2 分别为分子 1 和分子 2 的偶极矩与极化率．

4.5.3 色散力

惰性气体分子的电子云分布是球形对称的，偶极矩等于零，它们之间应该没有静电力和诱导力．但在很低的温度下，惰性气体分子仍可凝聚为液体和晶体，这表明惰性气体分子间仍存在着范德瓦耳斯键．此外，对于极性分子来说，用静电力与诱导力公式计算出来的范德瓦耳斯键要比实验值小得多．因此，除了取向力与诱导力这两种作用力以外，一定还存在着第三种力在起着作用的．

早在 1930 年，伦敦 (F. London) 用量子力学的近似计算方法，就证明了分子间还存在着第三种作用力，这种作用力和分子对

光线的色散相仿，都涉及到分子的同一种特征频率 ν_0，因此，把这种力称为色散力，它是一种量子力学的力，其作用能 E_3 近似地等于

$$E_3(r) = -3/2\left(\frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2}\right)\left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}\right), \tag{4.34}$$

式中 I_1，I_2，α_1，α_2 分别为分子 1 和分子 2 的电离能和极化率. 对于同类分子而言，式 (4.34) 则变为

$$E_3(r) = -(3/4)\alpha^2 I/r^6. \tag{4.35}$$

色散力可以看作是分子的瞬时偶极矩相互作用的结果，即使原先各分子中的电子云分布是对称的，不显示永久偶极矩，但这种对称分布只是某段时间的统计平均值. 对于某瞬时来说，电子的分布并不见得是均匀的，因而分子便可以有瞬间偶极矩，它使邻近的分子极化；邻近分子的极化，反过来又使瞬时偶极矩的变化幅度增加，分子间的色散力就是在这样的反复作用下产生的.

综上所述，范德瓦耳斯能 E 应为

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = -\frac{1}{r^6}\left[\frac{2\mu_1\mu_2}{3kT} + \alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2 + \frac{3}{4}\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2/(I_1 + I_2)\right]. \tag{4.36}$$

对于同类分子而言，则有

$$E = -2/r^6\left[\mu 4/3kT + \alpha\mu^2 + \frac{3}{8}\alpha^2 I\right]. \tag{4.37}$$

4.5.4 范德瓦耳斯半径

测量惰性气体晶体的晶胞大小就能够推导出这些单质原子的范德瓦耳斯半径，这个半径就是分子间以范德瓦耳斯引力结合时，相邻分子的相互接触的原子所表现出的半径. 例如氯晶体，相邻两个分子的相互接触的两个氯原子间的距离约为 3.6Å，那么氯原子的范德瓦耳斯半径就为 1.8Å，比氯原子的共价半径 (0.99) 约大 0.80Å，而和氯离子半径 1.81Å 相近. 这种半径在不同分子结构中

的变化范围可高达 0.1Å，分子结构会影响其分子内的原子半径，而不象离子、共价或金属半径那样是守恒的，这种半径一般大于同种单质原子的共价半径。 某些原子的范德瓦耳斯半径值列于表 4.14。

表 4.14　原子的范德瓦耳斯半径*（Å）

原子	半径（Å）	原子	半径（Å）
N	1.5	F	1.35
P	1.9	Cl	1.80
As	2.0	Br	1.95
Sb	2.2	I	2.15
O	1.4	Ne	1.6
S	1.85	Ar	1.92
Se	2.0	Kr	2.0
Te	2.2	Xe	2.2
H	1.2	甲基半径	2.0

* F. Alabert Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry (1972).

利用原子的范德瓦耳斯半径（Å）数据以及其共价半径和键角数据，可以描绘出分子的立体构型，这样对研究分子堆积成晶体的方式是有帮助的。

4.5.5　范德瓦耳斯键与分子晶体的物理化学性质的关系

气体分子能够凝聚为液体和晶体，范德瓦耳斯键则起着决定性的作用。以共价键型分子为结构基元，通过分子间作用力而形成的晶体称为分子晶体。由于范德瓦耳斯键极弱，因此，分子晶体一般具有如下基本性质：低熔点、低硬度、大的热膨胀系数和大的压缩率、高的折射率和透明度、低的导电率以及可以溶解在非极性溶剂中等性质。分子晶体的光学和电学性质是和晶格内分子的性质相适应的。这些特点都与范德瓦耳斯键有联系。在分子晶体中，分子间的范德瓦耳斯键愈强，熔点（T_0）就愈高，熔化热 ΔH_f 就愈大。晶体熔点的高低取决于熔解自由能 ΔG_f 的大小，而 ΔG_f 为

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f, \tag{4.38}$$

式中 ΔH_f 为熔化热，ΔS_f 为熔化熵，前者与范德瓦耳斯键有关，后者与分子的对称性有关。如果两个分子的范德瓦耳斯键近似相等，那么，对称性较高的分子，其熔化熵 ΔS_f 较小，ΔG_f 较大，所以熔点就较高。

分子晶体一般不导电，熔态时也不导电，只有那些极性很强的分子型晶体，熔解在极性溶剂(如水)中时，才有可能发生电离而导电。

由于范德瓦耳斯键没有方向性和饱和性，所以一个原子尽可能地被几何学上最大可能的邻近原子数目所包围，因此，所有固态惰性气体晶体，都是一种最紧密堆积的结构，例如 He 晶体具有六方最紧密堆积的结构，而其他惰性气体晶体结构，均为立方最紧密堆积。另外，在一些单质元素或化合物的晶体中，范德瓦耳斯键常和其他键型共存。例如碘、硫、Sb_2O_3 等晶体中，先以共价键形成各种独特的分子，然后在分子间，再以范德瓦耳斯键的作用而形成晶体。

§4.6 氢 键

由于 H^+ 核外没有电子，它很容易受到另一个电负性较大的原子或离子所吸引。

实验结果表明，一些化合物，例如：水、水溶液、醇、酰胺、尿素、含氧酸、酸性盐、氨基酸等等，其中的氢原子可同时和两个电负性较大，而原子半径较小的原子 x 与 y 相结合，而形成 x —H··· y 形式的键，其中 x，y 代表电负性较大而半径较小的 F，O，N 等原子，在 x —H··· y 键中，H 与 x 的结合基本上是共价键，而 H 与 y 之间生成一种有方向性的弱键，这种因氢原子而引起的键

$$x—H\cdots y,$$

称之为氢键。可以说形成氢键是 H 原子的独特的本领，而这一本领与 H 原子的体积微小有关。因为 x —H 的电偶极矩很大，H 原子的半径很小 (0.3Å)，且只有一个 1s 电子轨道，而不能形成两个

共价键，但可以允许带有部分负电荷的 y 原子来充分接近它，产生静电吸引力，而形成氢键，这种吸引作用的能量，一般在 10 千卡/摩尔以下，氢键的大小与范德瓦耳斯键的数量级相同，而稍强一些。但氢键与范德瓦耳斯键相比有两个不同的特点，氢键有饱和性与方向性，氢键的饱和性表现在 x —H只和一个 y 原子相结合，H原子的配位数为 2，这是因为H原子的体积微小，而 x 和 y 都相当大，如果另有一个 y 原子来靠近它，则受到 x 和 y 的排斥，这种排斥力比受到H的吸引力来得大，所以 x —H不能和两个 y 原子相结合。氢键的方向性表现在 x —H⋯ y 在同一条直线上，即键角大多接近 180°，这是因为只有当 x —H⋯ y 在同一条直线上的时候，x —H 间的电偶极矩与 y 的相互作用才是最强的缘故。

4.6.1 氢键的键能与键长

氢键的键能指的是H⋯ y 的结合被破坏时，所需要的能量。氢键的键长指的是 x 到 y 重心间的距离，在绝大多数氢键中(对称氢键除外)，H原子并不在 x 和 y 的正中间，而是 x —H间的距离小于H⋯ y 间的距离。 氢键的强弱与 x，y 的电负性大小有关，电负性愈大，则氢键愈强，而且还与 y 的半径大小有关，半径愈小愈能接近 x—H，因而氢键愈强。如 F 的电负性最大，而它的半径很小，所以氢键强弱次序为

表 4.15 常见氢键的键能与其键长*

氢 键	键能(千卡/克键)	键长 (Å)	化合物
F—H⋯F	6.7	2.55	$(HF)_n(n\leqslant5)$
O—H⋯O	4.5	2.76	冰
N—H⋯F	5	2.68	NH_4F
N—H⋯O	—	2.86	CH_3CONH_2
N—H⋯N	1.3	3.00	NH_3
N—H⋯Cl	3.9	3.12	N_2H_5Cl
C—H⋯N	3.28	3.20	$(HCN)_2$
O—D⋯O	—	2.76	$(CH_3COOD)_2$

* 徐光宪编著，物质结构(下册)，人民教育出版社 (1961).

$$F—H\cdots F > O—H\cdots O > O—H\cdots N > N—H\cdots N.$$

C的电负性较小，一般不形成氢键，而Cl的电负性与N的电负性差不多，但因Cl的半径比N大得多，只能形成O—H···Cl很弱的键。一些常见的氢键键能与键长见表4.15。

4.6.2 氢键的类型

氢键可分为分子间氢键和分子内氢键。

（1）**分子间氢键** 分子间氢键的结构有链状、层状和骨架状等。

$NaHCO_3$晶体结构内O—H···O氢键成链状，如图4.19所示。

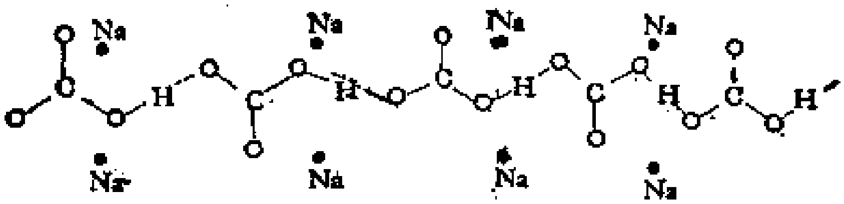


图 4.19 $NaHCO_3$晶体的链状氢键.

在硼酸(H_3BO_3)的晶体结构中，由O—H···O氢键联成层状，如图4.20所示。

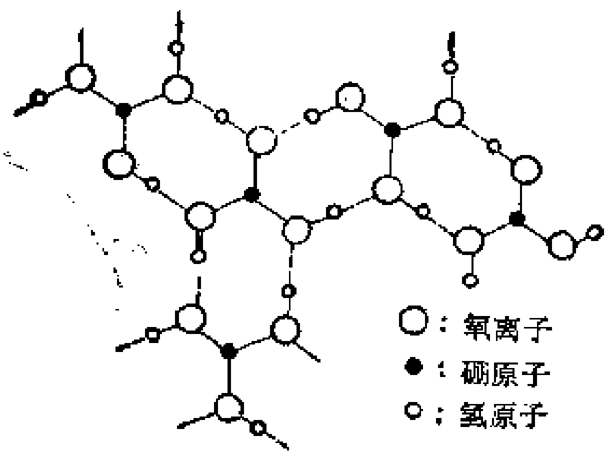


图 4.20 硼酸(H_3BO_3)晶体的层状氢键.

在冰的结构中，则由氢键O—H···O联结成骨架状，如图4.21所示。

在这种结构中，每个氧原子按四面体向与其他四个氧原子相邻接，氧原子与氧原子间的最短距离为2.76Å，在每一个O(氧)···O(氧)联线上有一个氢原子，但氢原子并不在两个氧原子的正中央，而比较靠近一个氧原子，氢原子位于距一个氧原子1.01Å和距另一个氧原子1.75Å处，每个氧原子有两个近的和两个较远的氢原子，但

它们有 6 种不同的排列法，其中的两种表示如图 4.22 所示。

每个氧原子大致以四面体状，被 4 个氢原子所包围，氧原子体现出 4 个以四面体状定向排列的 sp^3 杂化轨道，其中两个氢原子属于一个水分子，而其他两个较远离的氢原子则属于其他两个邻接的水分子，基于这种方式，在水分子间即形成了氢键. 由于冰的结构具有四面体状的分子配置，十分封闭，而构成大的容积，因而冰的密度小于水，这可归因于冰的这种封闭的结构，因而也归因于氢

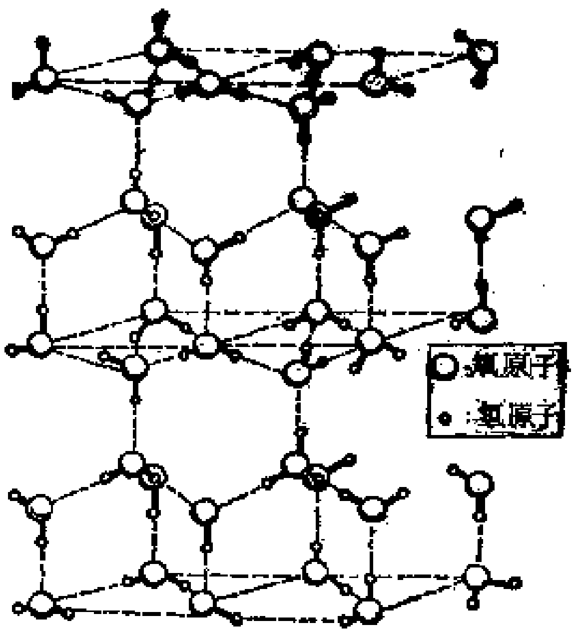


图 4.21　冰的骨架状氢键.

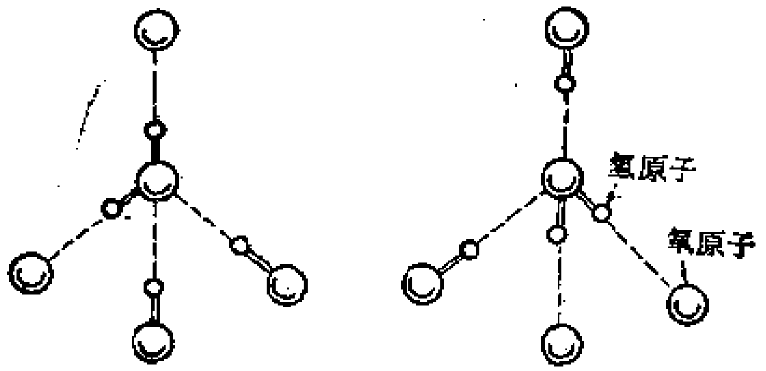


图 4.22　冰中围绕一个氧原子的氢原子的两种可能排列.

键. 如果在冰中只存在范德瓦耳斯键，则冰的密度必然大于水，那么这对于生物界来说，必将造成一个悲惨的结局.

(2) **分子内氢键**　在分子内形成的氢键的例子也很多，并在大多数情况下是不对称氢键，例如：在 HNO_3 分子中就存在着如图 4.23 所示形式的氢键；但也发现分子内形成对称氢键的情况，

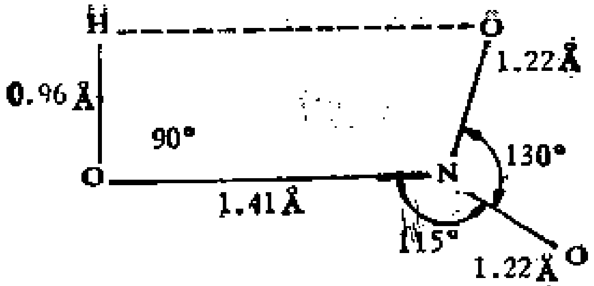


图 4.23 HNO_3 分子内的氢键.

如马来酸$\left(\begin{array}{l}\text{CHCOOH}\\ \|\\ \text{CHCOOH}\end{array}\right)$分子内的氢键就是个例子.

晶体中氢原子的位置(或者是直接由中子衍射,或者是间接由宽线核磁共振测得)表明,氢原子是键合于两个原子之间.

4.6.3 氢键对晶体性能的影响

在许多重要的物质中,如水、醇、酚、酸、羧酸、氨、胺、酰胺、氨基酸、蛋白质等,以及许多重要的技术晶体中,如 ADP, KDP, TGS 等,均含有氢键. 氢键的键能虽然不大,但在决定物质的性质方面却起着重要作用. 因为氢键的键能小,它的形成和破坏所需要的激活能也小,特别容易在常温下引起反应与变化,例如: 对于具有氢键结构的蛋白质来说,温度变化对其结构和性能有着十分灵敏的影响,这是因为氢键发生了变化的缘故. 人类和动植物的生理变化过程和蛋白质在常温下的反应变化是有密切关系的,而氢键在其中起着十分重要的作用. 氢键对物质的各种物理化学性质,诸如: 熔点、沸点、熔化热、汽化热、蒸汽压、溶解度、粘度、表面张力、密度、pH 值、偶极矩、介电常数、居里温度、光谱振动频率等都有较大影响. 分子间生成氢键时,一般是物质的熔点、沸点增高,熔化热、汽化热、表面张力、粘度等都增大,而蒸汽压则减小. 分子内生成氢键时,物质的熔点、沸点等降低. 溶质与溶剂生成分子间氢键时,溶解度增大,水与乙醇能任意互溶就是一个例证. 溶质分子如果生成分子内氢键,则在极性溶剂中溶解度减小,而在非极性溶剂中溶解度增大。

氢键对多原子分子的振动光谱的特征频率变化的影响是明显的．在羧基、羟基、酚基、胺基、酰胺基等的 O—H，N—H 基团常和邻近的氧原子、氮原子等强电负性原子形成氢键，当氢键形成时，基团的振动吸收峰频率变低，同时还往往使峰变宽．频率降低的多少，取决于氢键的强弱，强氢键可降低约 $400cm^{-1}$，在个别情况下，如羧酸成分子间氢键二聚体，O—H 峰降低可超过 $500cm^{-1}$，而且峰变得特别宽．在核磁共振中，氢键可对质子的化学位移 δ 产生影响，当溶剂和溶质生成氢键时，化学位移 δ（无量纲的量）可增大几个 ppm，氘化溶剂可减少溶剂质子的干扰．氘化溶剂，诸如：三氯氘烷（$CDCl_3$）、氘化丙酮 $\left(\begin{matrix}CD_3CCD_3\\ \| \\ O\end{matrix}\right)$ 等．磷酸二氘钾（KD_2PO_4）的含氘量可用质谱的同位素峰测定出来．

醇分子间可以生成氢键 O—H……O，在氢键中的羟基质子的化学位移 δ 大于不在氢键中的羟基质子，而温度的改变可以影响氢键的缔合和分解，因而影响到羟基质子共振频率的变化．

无论在晶体或溶液中，氢键 x—H…y 的生成都要使 x—H 键的特征频率减小，氢键越强，频率减小越多．利用近红外光谱，可以帮助 X 射线衍射实验决定晶体中 H 原子的位置，在溶液中可指出形成氢键的功能基团．

利用近红外光谱能够区分分子内和分子间氢键．分子间氢键有稀释效应，而分子内氢键没有稀释效应．

4.6.4 氘键

在含有氢键的化合物中，如果将氘（D）代替氢（H），则可构成氘键．压电、非线性光学晶体（KD_2PO_4）与 KH_2PO_4 不同之处，就在于 KH_2PO_4 晶体中的氢原子被氘原子所置换，使其氢键变成了氘键，促成了 KD_2PO_4 晶体的电光系数的增大，半波电压降低．硫酸三甘肽（TGS）晶体是目前应用最广的热释电晶体，但缺点之一就是居里温度较低，如果将 TGS 晶体中的氢原子用氘原子置换，就可提高该晶体的居里点，从原来的 49℃ 提高到 62℃ 左右，

这样就可提高该晶体的应用温度范围。

§4.7 中间型(混合型)键

在前面已扼要地介绍了几种键型，除了氢键不可能在晶体中单独存在以外，其他四种键型均可在晶体结构中单独存在，只有一种键型结合而成的化合物，称为单键型化合物，例如：氯化钠(NaCl)晶体是由一种离子键结合起来的，因此，它是典型的离子

表 4.16 晶体的键型、结构及其物理性质之间的相互联系

性质＼键型	离子键	共价键	金属键	范德瓦耳斯键
结构	键无方向性，正、负离子具有较大的配位数，正、负离子的电荷相等，晶体呈电中性	键具有方向性与饱和性，原子具有较低的配位数	键无方向性，金属原子具有最大的配位数	键无方向性，分子内多为共价键
键力强度	—中强至强— 决定于离子的电荷和离子间距	决定于原子的电子组态及原子间距	各种强度 决定于键的电子数和原子间距	弱 电子组态无影响，键力随原子或分子的大小而变化
力学性质—硬度	—各种硬度—			极小
		典型共价键晶体具有最大的硬度	出现滑移	
压缩率	—中度至微小压缩率—			大的压缩率
热学性质—热延展性	—中度至微小热延展性—			大
熔点	颇高 熔体内为离子	高 熔体内为分子	不同熔点	低 熔体内为分子
电学性质	中度的绝缘体 熔体能导电	优良绝缘体 熔体为非导体	导体 熔体仍为导体	绝缘体 熔体为非导体
光学性质	光的折射与吸收基本上和单个离子相同，因而同其溶液的相近。	具有高折射率，光在晶体与其溶液的吸收各不相同。	大的反射率，具有金属光泽，不透明，物性与熔体相近	物性为各分子的叠加性质，因而和在溶液或气体中相近。

晶体. 金刚石仅由共价键结合起来的，它是典型的共价键晶体。惰性气体晶体是由范德瓦耳斯键结合起来的，它是典型的分子晶体。许多金属单质晶体是由金属键结合起来的，它是典型的金属晶体。关于这些晶体的键型、结构及其物理性质之间的相互联系，见表 4.16。

除具有单键型的晶体外，尚有许多晶体中包含着多键型或处于中间过渡状态，特别明显地表现于离子键与共价键之间、金属键与共价键之间. 还有许多晶体的化学键很难区分是属于何种键型，要想在键型间划分出鲜明的界限是比较困难的，属于这类键型的键均称为中间型键或称为混合键.

4.7.1 离子键与共价键的中间型键

立方硫化锌 (ZnS) 晶体的键型就是属于中间型键的类型. 立方硫化锌属于闪锌矿型结构空间群为 $F\bar{4}3m$. 闪锌矿的晶体结构如图 4.24 所示。

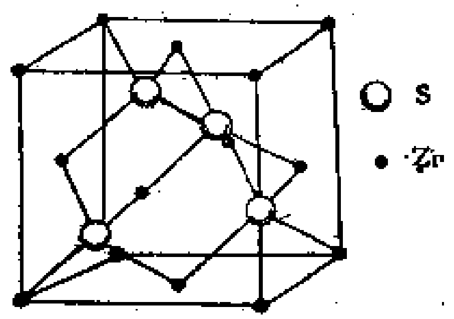


图 4.24 闪锌矿 (ZnS) 晶体结构模型.

闪锌矿具有压电性，若单就这一点来看，可以把它看作是不具有对称中心的离子晶体，但若将这种晶体完全看成是由 Zn^{2+} 与 S^{2-} 通过离子键结合而成的，那也是欠妥当. 根据 Zn^{2+} 与 S^{2-} 离子半径之比 (0.48)，闪锌矿应具有 NaCl 型的结构，其配位数应为 6:6，但实际上，无论是 Zn 原子或 S 原子都是以四面体配位的，其配位数均为 4，原子间距的明显缩短是 Zn 原子与 S 原子间共用电子对 (2 + 6 = 8) 的结果，四个共用电子对分别朝向四面体顶角方向，而形成四个共价键. 这样，根据所查明的物化性质来判断闪锌矿的键型，它应该既不纯属于离子键，也不纯属于共价键，只有把它当作介乎离子键与共价键之间的中间型键才更为妥善. 离子键与共价键共存于同一晶体的成因，可用离子极化来解释，由于离子极化的结果，正、负离子的电子云相互穿插，

从而促成了离子键与共价键的中间过渡状态.

4.7.2 共价键与金属键的中间型键

石墨晶体的层状结构，可作为这类中间型键的典型实例．石墨晶体的结构如图 4.25 所示． 空间群属于 D_{6h}^4-$P6_3/mmc$，在层内碳原子间最短距离为 1.42Å， 而层与层间距为 3.40Å． 晶胞常数为 $a = 2.46$Å，$c = 6.80$Å；$Z = 4$.

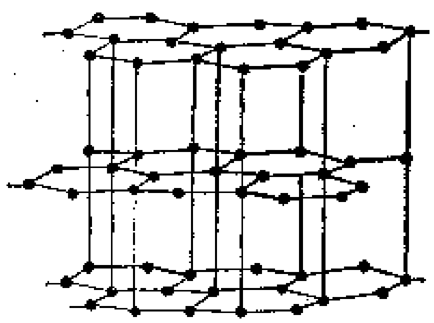


图 4.25 石墨结构模型.

石墨层内具有良好的导电性，这证明有自由电子存在，但在垂直于层面的方向上，它是一种非导体．这是由于在层内碳原子之间存在着共价键与金属键之间的中间型键，但在层与层之间，则依靠范德瓦耳斯键相联，所以层面间距很大，沿层面 (0001) 方向有很好的解理性，并易滑动，在垂直于层面方向上表现出具有很大的热胀系数和压缩率等.

石墨层内碳原子间的共价键与金属键之间的中间型键形成的原因，可作如下的解释：在石墨层内，每个碳原子均与周围三个原子成三角形分布的碳原子相接触，相邻碳原子之间的间距均为 1.42 Å，一般碳原子的电子激发态为 sp^3，但当形成石墨时，其中三个电子成 sp^2 杂化轨道，从每一个碳原子趋向三个最近邻的碳原子而构成定位的 σ 键，而另外的一个 π 电子(即垂直于层面的 p 轨道电子)却并不固定，活动于六边环的上方和下方的一个平面内，这个 π 电子在此平面内所出现的几率到处都一样，这个不固定的 π 电子在层内起着一种近乎金属电子的传导作用．而在层面之间，电子并不流动，只有范德瓦耳斯键起着主导作用，因此在垂直于层面方向上，石墨并不导电.

对于中间型键的晶格类型的划分，主要依据该晶体中究竟以何种键型占主导地位来定，占主导地位的键型所表现出的物化性质，就足以说明该晶体属于何种键型．例如：在方解石晶体结构

中，Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 离子间以离子键为主，在 CO_3^{2-} 内是共价键，主要的键性表现在 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 离子之间。故方解石晶体仍属于离子晶体。又如：卤素元素(氯、溴、碘)均是通过共用一个电子对来形成双原子分子，再由这些双原子分子构成晶体，分子之间是范德瓦耳斯键，晶体的键性主要表现在分子与分子之间的结合上，故这种晶体属于分子晶体。

§4.8 晶体场理论与配位场理论简介

早在 1928 年，皮塞 (Bethe) 首先提出了晶体场理论，他从静电场出发，认为络合物中心离子的电子组态，在配位场的作用下，引起轨道能级的分裂，从而解释了过渡金属化合物晶体的一些物理性质，例如晶体的磁学性质等。

晶体场理论的要点如下：

(1) 络合物中心离子的 d 轨道在配位场的影响下会发生分裂，分裂的情况主要取决于配位体的空间分布。

当一中心离子(过渡金属离子)进入晶格中的配位位置，它与周围的配位体相互作用的结果，一方面过渡金属离子本身的电子层结构受到配位体的影响而发生变化，使得原来能量状态相同的 5 个 d 轨道发生分裂，导致一部分 d 轨道的能量状态降低，而另一部分 d 轨道的能量则增高，其分裂的具体情况将随配位体的种类和配位多面体形状的不同而异；另一方面，配位体的配置也将受到中心过渡金属离子的影响而发生变化，从而引起配位多面体的畸变。在一般情况下，周围配位体对中心过渡金属离子的影响是主要的，相反的影响只对某些离子才较为显著。

原来能量相等的 5 个 d 轨道，在正八面体配位场中便分裂成为两组，一组是能量较高的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组，称为 e_g 组轨道；另一组是能量较低的 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 轨道组，称为 t_{2g} 组轨道。这两组轨道具有不同的能量。d 轨道能量在正八面体配位场中的分裂情况如图 4.26 所示。

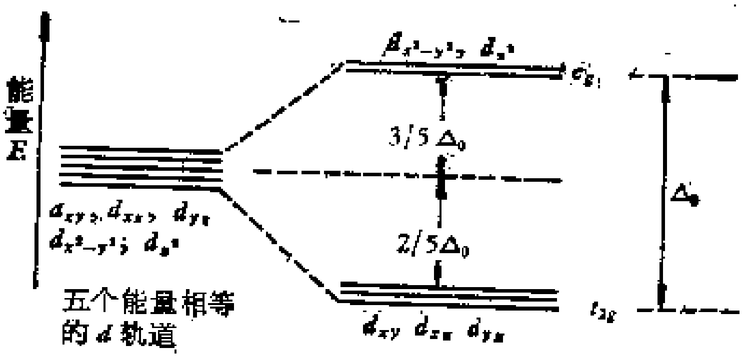


图 4.26　d 轨道能量在正八面体配位场中的分裂.

e_g 轨道中的每一个电子所具有的能量 $E(e_g)$ 与 t_{2g} 轨道中每一个电子的能量 $E(t_{2g})$ 两者之差，称为晶体场分裂参数 Δ_0，

$$\Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g}).$$

Δ_0 因络合物不同而异，但是就任何一种离子而言，将配位体按其所产生的 Δ_0 大小排列成一个次序是可能的。Δ_0 值通常可用光谱确定，故称这种顺序为光谱化学系列 (Spectro-Chemical Series)，诸如

$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3$$
$$< NO_2^- < CN^-.$$

对于第一过渡元素系的两价离子，Δ_0 值约为 12,000 厘米$^{-1}$，而对于三价离子，约为 20,000 厘米$^{-1}$，而第二和第三过渡元素系的离子则有更大的 Δ_0 值.

二价铁 ($3d^6$) 形成绿色的 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 和黄色的

$$[Fe(CN)_6]^{4-}$$

络合离子，前者是顺磁的，而后者为抗磁性的，这种磁性反常现象，可用图 4.26 提供一个简单的解释，其原因在于它们二者之间的 Δ_0 不同所致.

如果能量相等的 5 个 d 轨道不是在一个正八面体配位场中，而是在一个正四面体配位场中，那么，原来能量相等的 5 个 d 轨道也将发生分裂，此时 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道恰好插入在配位体的间隙之中，而 d_{xy}，d_{xz}，d_{yz} 轨道与配位体靠得较近，结果产生了与正八面体配位场的能量状态正好相反的变化，即 d_{xy}，d_{xz}，d_{yz} 三个轨道

的能量增高，称为 t_2 组轨道；而 d_{z^2}，$d_{x^2-y^2}$ 两个轨道则能量降低，称为 e 组轨道．d 轨道在正四面体配位场中的分裂情况如图 4.27 所示．相应的晶体场分裂参数记为 Δ_t．

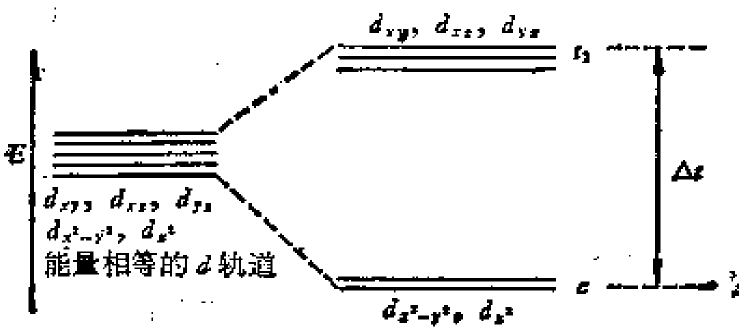


图 4.27　d 轨道在正四面体配位场中的分裂．

（2）晶体场分裂参数 Δ_0 的大小，主要取决于络合物晶体中中心离子的电荷多少、半径大小以及配位多面体的性质等．

（3）根据分裂后 d 轨道的相对能量，可以计算出过渡金属离子 d 轨道的总能量．

配位场理论是在晶体场理论的基础上发展起来的理论，它不仅考虑到络合物中心离子与配位体之间的静电作用效应，而且还考虑到它们之间的共价键性质，因此，晶体的配位场理论比晶体场理论更为完善．

若把分子轨道理论与晶体场理论结合起来，我们就可得到通称的配位场理论．

配位场理论在无机化学和结构化学中，有着重要的应用，此可查阅有关原子价键理论的专门著作．

参　考　文　献

[1]　徐光宪，物质结构(上、下册)，人民教育出版社，第七版 (1978)．
[2]　谢有畅、邵美成，结构化学，人民教育出版社 (1979)．
[3]　金松寿著，量子化学基础及其应用，上海科技出版社 (1980)．
[4]　周公度著，无机化学丛书第十一卷，31 无机结构化学，科学出版社 (1982)．
[5]　F. A. 科顿、G. 威尔金森著，北京师范大学等译，高等无机化学(上、下册)，人民教育出版社 (1980)．
[6]　R. C. Evans 著，胡玉才等译，结晶化学导论，人民教育出版社 (1983)．
[7]　方俊鑫、陆栋主编，固体物理(上、下册)，上海科技出版社 (1980)．

[8] M. E. 加特金娜著、朱尤根译，分子轨道理论基础，人民教育出版社 (1979).
[9] M. 奥钦、H. H. 雅费著，徐广智译，对称性轨道和光谱，科学出版社 (1980).
[10] J. N. 默雷尔等著，文振翼等译，原子价理论，科学出版社 (1978).
[11] H. G. F. 温克勒，邢克忠译，晶体构造和晶体性质，科学出版社 (1960).
[12] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca: Cornell University Press (1960).
[13] Rice. F. O. and Teller. E., The Structure of Matter, New York, Wiley (1949).
[14] F. L. Pilar Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill Book Company New York (1968).
[15] Spice. J. E. Chemical Binding and Structure, Oxford, Pergamon Press; New York, Macmillan (1964).
[16] J. M. Ziman, Principle of the Theory of Solids, Cambridge University Press (1972).
[17] K. M. Ralls, T. H. Courtney, J. Wulff An Introduction to Materials Science and Engineering, John Wiley (1976).
[18] Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом Современная, Кристаллография, 2 том Структура Кристаллов Издательство, «НАУКА», Москва (1979).

第五章 晶体结构

自 1912 年劳厄发现了 X 射线对晶体的衍射现象以来，人们通过对无机和有机晶体结构的测定，积累了大量有关晶体结构的数据，诸如：晶胞常数、构型、键长和键角等，并综合归纳出一些结构形成规律，将物质的组成、结构与性质三者联系起来，从而打开了人们认识晶体微观世界的大门，大大地加深了对晶体的认识，推动了材料科学的发展．如欲合成新的晶体材料，首先离不开晶体结构方面的知识．与此同时，人们通过对复杂的生物大分子（如蛋白质等）晶体结构的测定，获得了有关生物大分子丰富的结构信息，使其对生物功能机理的认识有了进一步的提高，使得晶体学与分子生物学的关系变得更加密切．

§5.1 晶体结构的类型

晶体结构有多种分类方法．习惯上最常用的分类方法是按照化合物中各类原子的种类与数目进行分类．例如：单质晶体、二元化合物与多元化合物晶体等．这种分类方法的缺点是，一些形式上相同，但对称性和其它性质都截然不同的化合物，却往往被归属于一类．例如 AX 型的 NaCl 和 NiAs 晶体结构是不同的．另一方面，不同化学计量比的化合物，可以具同一类型结构，例如 $LiFeO_2$ 和 NaCl 的结构确是同型结构．

凡晶体结构中结构基元的排列方式相同，且具有相同的空间群，均归属为同一种结构型．例如 AX 型的卤化物，这里 $A=Li^+$，Na^+，K^+，Rb^+，Ag^+ 等，与 NaCl 晶体结构为同型，均称为 NaCl 型结构．

晶体结构也可根据化学键类型的不同来进行分类．人们经常

联系到晶体的化学键来考虑其物理化学性质，但若以化学键为基础来对晶体结构进行分类，目前尚有明显的不足，其原因如下：

（1）许多化合物晶体是多键型的，例如：石墨在层内为中间型键，但在层与层之间，却是范德瓦耳斯键。

（2）同一结构型的晶体可以有不同的化学键，例如 AX 型的晶体，NaCl 晶体为离子键，而属于 NaCl 型结构的 TaC 晶体主要是金属键。

（3）许多化合物晶体是混合键型，即离子键为主的化合物有共价键成分，或共价键为主的化合物有离子键成分等。关于化学键成分问题，迄今尚没有定量的理论。

基于上述两种晶体结构分类方法的缺点，同时也考虑到晶胞的形状与大小和晶体生长习性间的相互关系等，人们提出了第三种分类方法，即将晶体结构分为等向型、层型和链型三种主要类型。根据这种分类方法，可以把两种等径圆球最紧密堆积，即立方和六方等径圆球的最紧密堆积，看作是晶体的两种最基本的结构型。属于等向型结构的晶体，有很大一部分是属于立方最紧密堆积，例如：AX，AX_2，A_2X，AB_2X_4 等型结构。属于层型结构的

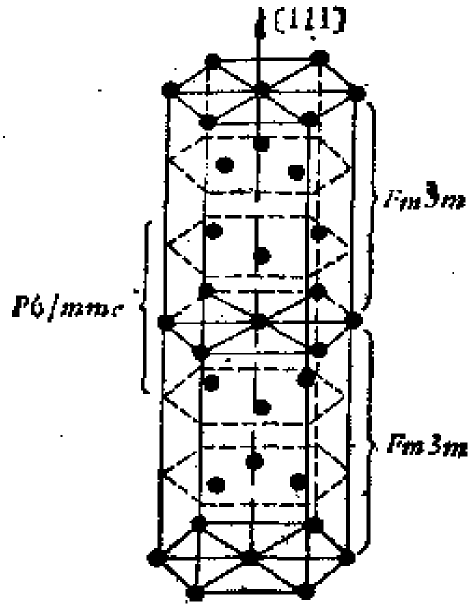


图 5.1　金（Au）的双晶结构。

化合物，其结构有许多是属于等径圆球的六方最紧密堆积．从这两种基本结构型出发，再根据其它半径较小圆球填入最紧密堆积形成的四面体和八面体空隙的不同来划分类型，这样做对大多数晶体是适用的．因此可将整个晶体分成立方与六方最紧密堆积两大类，而且这两大类最紧密堆积关系可用双晶化来说明的．例如：具有立方最紧密堆积结构的金（Au）晶体，沿八面体方向[111]生长，就会形成在生长面附近带有六方最紧密堆积特点的双晶体，这正如图 5.1 所示．

§5.2　元素单质的晶体结构

单质的晶体结构可分为金属单质、惰性气体和非金属单质三个部分来阐述．

5.2.1　金属单质的晶体结构

在元素周期表中，共有 70 多种金属元素．典型的金属单质晶体，其原子与原子间的结合力为金属键，由于金属键没有方向性，其配位数也高，密度也大，故可把典型金属单质的晶体结构看作是由等径圆球紧密堆积起来的，按堆积方式不同可分为三种类型：A_1 为立方最紧密堆积，A_2 为立方体心紧密堆积，A_3 为六方最紧密堆积，它们的典型实例如下所述．

（1）铜（Cu）的晶体结构　铜晶体结构为 A_1 型，空间群为 $Fm3m$，晶胞常数 $a_0 = 3.608$ Å，配位数 $N = 12$，晶胞中原子

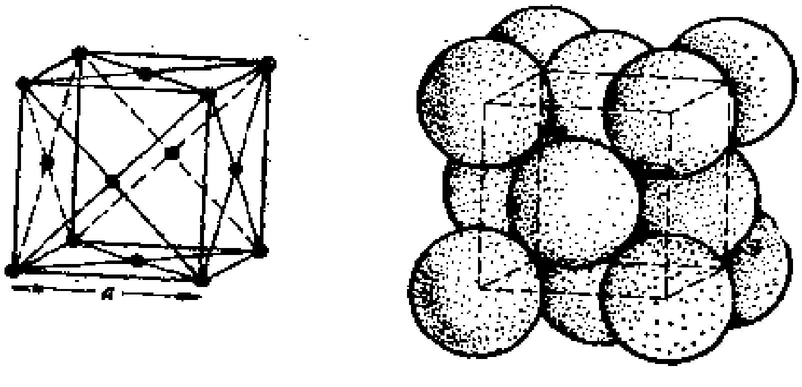


图 5.2　铜（Cu）的晶体结构模型.

数目 $Z=4$，成立方最紧密堆积．铜晶体结构如图 5.2 所示．

属于铜型结构的，有 Au，Ag，Pb，Ni，Co，Pt，γ-Fe，Al，Sc，Ca，Sr 等单质晶体．

（2）铁（α-Fe）的晶体结构　α-Fe 的晶体结构为 A_2 型，空间群为 $Im3m$，晶胞常数 $a_0=2.860$ Å，配位数 $N=8$，晶胞中原子数目 $Z=2$，成立方体心紧密堆积，α-Fe 晶体结构如图 5.3 所示。

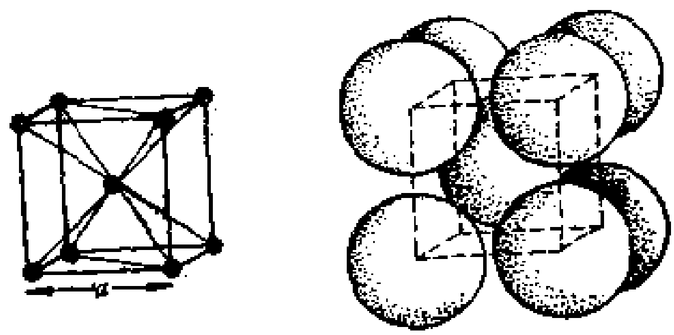


图 5.3　α-Fe 晶体结构模型．

属于 α-Fe 型结构的有：W，Mo，Li，Na，K，Rb，Cs，Ba 等单质晶体．

（3）锇（Os）的晶体结构　锇的晶体结构为 A_3 型，空间群为 $P6/mmc$ 晶胞常数 $a_0=2.712$ Å，$c_0=4.314$ Å，配位数 $N=12$，晶胞内原子数目 $Z=2$，成六方最紧密堆积．属于锇型结构的有：Mg，Zn，Rh，Sc，Gd，Y，Cd 等单质的晶体．锇（Os）晶体结构，如图 5.4 所示．

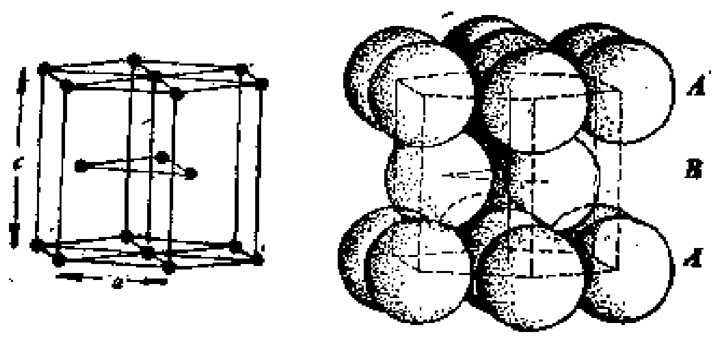


图 5.4　锇（Os）晶体结构模型．

过渡金属单质，由于 d 层电子的缘故，其晶体结构有多种变体，如铁 (Fe) 有三种变体，锰 (Mn) 有 5 种变体等。

稀土金属单质，由于其最外电子层为 s 电子，所有的晶体结构均属于等径圆球的最紧密堆积。

氢 (H) 与锂 (Li) 有类似的外层电子构型，锂是典型的金属，从理论上来看，氢也应属于金属晶体，但迄今为止，尚未合成出氢的晶体。

(4) 关于等径圆球最紧密堆积的对称性，即空间群问题　典型金属晶体结构，多属等径圆球最紧密堆积，现在我们来阐述一下所属空间群问题。一层圆球作最紧密堆积，在其三角形空穴处的对称性为 $3m$，而垂直于球心处的对称性为 $6m$。在进行最紧密堆积过程中，必然将第二层圆球放在第一层圆球的三角形空穴上。为了达到最紧密堆积的目的，放置第三层、第四层、……时，依此类推，因此，不管堆积了多少层，整个最紧密堆积至少有 $3m$ 对称性。除了三层最紧密堆积(具有 4 个 3 次轴的面心立方)外，具有 $3m$ 对称性的点群共有 5 种，即：D_6-$6/mmm$，C_{6v}-$6mm$，C_{3v}-$3m$，D_{3d}-$\bar{3}m$，D_{3h}-$\bar{6}m2$。与此 5 种点群同形的空间群共有 24 种，即

$3m$: $\boxed{P3m}$, $P3c$, $P3_1m$, $P3_1c$, $\boxed{R3m}$, $R3c$;

$\bar{3}m$: $\boxed{P\bar{3}m}$, $P\bar{3}c$, $P\bar{3}_1m$, $P\bar{3}_1c$, $\boxed{R\bar{3}m}$, $R\bar{3}c$;

$\bar{6}m2$: $\boxed{P\bar{6}m2}$, $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$;

$6mm$: $\boxed{P6mm}$, $P6cc$, $P6_3mc$, $P6_3cm$;

$6/mmm$: $\boxed{P6/mmm}$, $P6_3/mcm$, $P6_3/mmc$, $P6/mcc$,

其中具有 $3m$ 对称性的空间群共有 7 种 (带框的)，再加上立方最紧密堆积的空间群 $Fm3m$，总共有 8 种空间群。

5.2.2 稀有气体的晶体结构

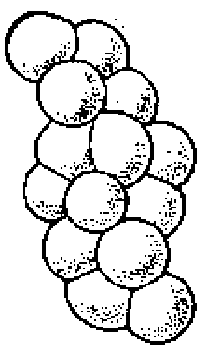
稀有气体以单原子分子存在。稀有气体原子具有全充满的电

子层，在低温下，原子与原子间通过微弱的范德瓦耳斯键凝聚成晶体。晶体结构作等径圆球最紧密堆积的方式。氦 (He) 晶体结构属于 A_3 型结构，而其余稀有气体：氖 (Ne)、氩 (Ar)、氪 (Kr)、氙 (Xe) 的晶体结构均属于 A_1 型结构。

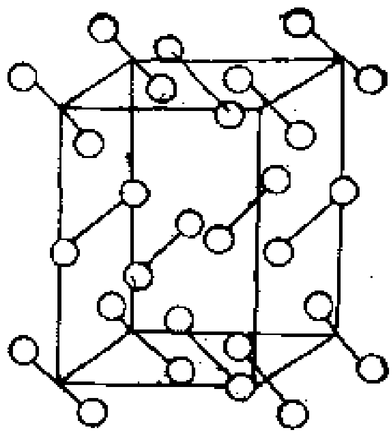
5.2.3 非金属单质的晶体结构

在非金属单质的分子或晶体结构中，原子间的结合力多为共价键，由于共价键具有饱和性，因而每个原子所形成的共价键的数目受到原子自身电子组态的限制，即受到它本身所提供的与其它原子组成共用电子对的数目所制约。从而人们总结出 $8-N$ 规则，N 为非金属元素在周期表中所处的族数。

第 VIIA 族卤素原子的共价键数目为 $8-7=1$。氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br)、碘 (I) 原子通过共用一个电子对而形成双原子分子，当这些分子组成晶体时，分子间是靠范德瓦耳斯键结合起来的。碘晶体结构如图 5.5 所示。



(A) I_2 分子的堆积



(B) 晶胞中 I_2 分子的排列

图 5.5 碘 (I) 晶体结构模型。

第 VIA 族硫 (S)、硒 (Se)、碲 (Te) 等原子的共价键数目为 $8-6=2$。

硫 (S) 的同素异构体极多。固、液、气三相的硫的结构之间的关系是非常复杂。

在硫(S_n)分子中，n=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,12,18,···.同一种分子又有几种晶体结构型式. 例如 S_8 分子可以组成斜方硫，也可以组成单斜硫.

晶体硫的变体，一种是环状硫，它是由 6，8，10 或 12 硫原子组成。另一种为链状硫，S_∞.

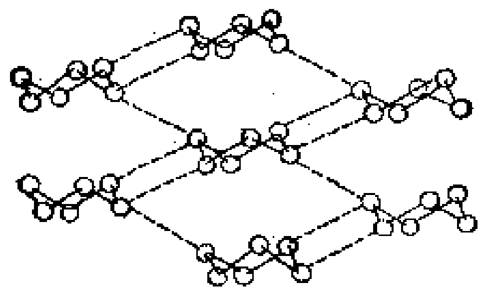


图 5.6 S_6 晶体结构模型.

S_6 三方晶体的结构如图 5.6 所示. S—S 键长: 2.057 Å，S—S—S 键角: 102.2°，S—S—S—S 扭角: 74.5°. 空间群为 C_{3i}^2-$R\bar{3}$.

硒 (Se) 和碲 (Te) 均具有多种同素异构体. 硒有 6 种晶型: 三方型硒，两种单斜硒(α 型和 β 型)以及三种立方晶系晶体. 碲有三种晶型: 三方型碲以及两种高压下出现的晶型. 三方晶系的硒和碲是在常温常压下稳定存在的晶型. 所属空间群为 D_3^4-$P3_121$ 或 D_3^6-$P3_221$，其结构如图 5.7 所示.

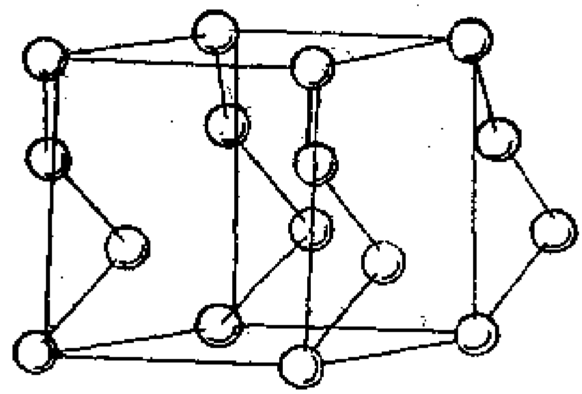
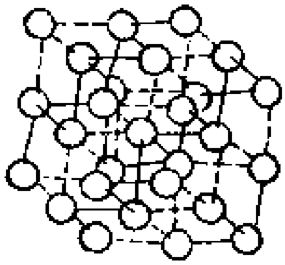


图 5.7 三方硒与碲的晶体结构模型.

第 VA 族的磷 (P)、砷 (As)、锑 (Sb)、铋 (Bi) 原子的共价键数目为 8－5＝3.

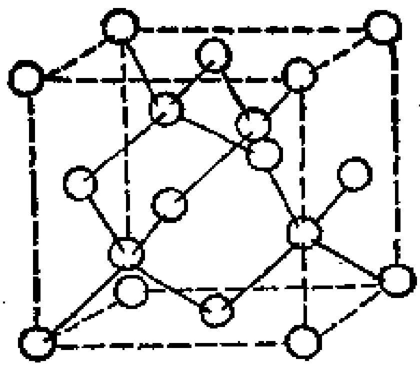
磷、砷、锑、铋都具有多种同素异构体，在同素异构体中又有多种晶型．三方晶系的砷、锑、铋在室温下是稳定存在的晶型．磷在常温常压下稳定存在的晶型是黑磷，它在室温下加压，也可变为三方晶体．这四种三方晶体的空间群均为：$D_{3d}^{5}-R\bar{3}m$．三方磷、砷、锑、铋的晶体结构如图 5.8 所示．


图 5.8　三方磷、砷、锑、铋的晶体结构模型．

第 IVA 族的碳(C)、硅 (Si)、锗(Ge)和锡(Sn)原子的共价键数目为8－4＝4．碳具有多种同素异构体．在常温常压下，常见的为立方金刚石和六方石墨晶体．六方石墨结构模型见图 4.25．

立方金刚石的空间群为 O_h^7-Fd3m．晶胞常数为 $a=3.5668$ Å．在结构中，每个碳原子均按四面体方向和四个碳原子以共价键(sp^3 杂化轨道)相联．C—C 键的键长为 1.544 Å，从四面体中心碳原子指向四顶角碳原子的键角为 109°28′． 由于每个碳原子和四个不共面的碳原子相联结，因而不能形成封闭分子，而只能形成一种在三维空间无限延伸的大分子． 立方金刚石的结构如图 5.9 所示．

硅、锗、锡的晶体结构都是属于金刚石型与白锡型两种结构型．白锡的空间群为 $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$．每个锡原子有四个配位，距


图 5.9　立方金刚石 (C) 结构模型．

离为 3.022 Å，另外还有两个配位，距离为 3.182 Å，总配位数 $N=6$。白锡的晶体结构如图 5.10 所示。

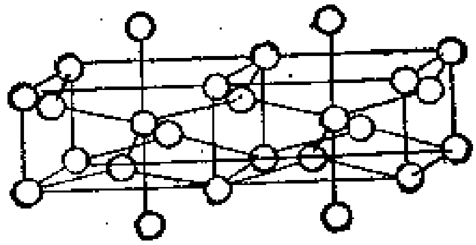


图 5.10　白锡的结构模型.

8－N 规则的物理意义在于每个第 NA 族的非金属元素的原子可以提供 8—N 个价电子，与 8—N 个邻近原子共用电子对形成 8—N 个共价单键.

在元素周期表中，同一个周期的元素，随着原子中电子组态的递变，元素的性质也由显著的金属性质逐渐地转变为显著的非金属性质，而单质的晶体结构的递变也反映出这一过程，例如第 IIB 族的 Zn，Cd，Hg 的晶体结构，虽然仍保留着金属晶体结构的特点，但 8—N 规则已开始适用.

§5.3　无机化合物的晶体结构

当前，在整个技术单晶范围内，人们所使用的晶体仍多为无机化合物晶体，其中离子晶体占有更显著的重要地位。对于无机化合物的晶体形态、结构、生长及其物理性质等方面的研究均较深入，所积累的研究成果也最为丰富，并已总结出一些与晶体化学方面有关的规律．为进一步说明这个问题，特举出下述例子.

(1) 哥耳什密特 (Goldschmidt) 定律　晶体结构取决于结构基元的数目多少、相对大小及其极化性质等等。可表示为

$$S(\text{结构})=f(\Sigma n, r_A, r_X, \alpha),$$

式中 Σn 为结构基元的数目(离子，原子和分子等)，r_A，r_X 表示结构基元的大小，α 代表极化性质参量．该定律本身是定性的.

(2) **格罗特(Groth)定律** 结晶物质的化学组成愈简单，其晶体的对称性也愈高的，反之，结晶物质的化学组成愈复杂，则其晶体的对称性也就愈低。元素单质的组成最简单，大多数的金属单质晶体对称性属于立方晶系，原子在晶体中作等径圆球的紧密堆积。化学组成复杂的硅酸盐和大分子高聚物的结晶，其对称性一般属于低级晶族。但也有一些例外，如天然单质硫结晶成斜方和单斜晶体，而成分复杂的石榴石型晶体，却属于立方晶系。

(3) **泡令规则** 泡令从大量的晶体结构数据以及从点阵能公式反映的原理中，归纳与推导出下述有关离子化合物晶体结构的五个规则：

(i) 第一规则．在正离子周围形成负离子配位多面体，配位多面体的形式取决于正、负离子的半径比，而正、负离子间的距离取决于离子半径之和。

(ii) 第二规则(电价规则)．在离子晶体中，正、负离子的分布趋于均匀，并呈现电中性．每一个负离子的电价应等于或近乎等于从邻近的正离子至该负离子各静电键强度的总和．第 i 个负离子的静电键强度 S_i 为

$$S_i = \frac{Z_i}{n_i}, \quad Z_i = \sum_i S_i,$$

式中 Z_i 为第 i 个负离子的电荷数，n_i 为第 i 个负离子配位数。

(iii) 第三规则．在一个配位结构中，负离子配位多面体间倾向于不共用棱，特别是不共用面，否则会降低这个结构的稳定性．如果棱被公用，公用的棱长将缩短．

就高电价与低配位数的正离子来说，这个效应特别显著．

(iv) 第四规则．负离子配位多面体的联结方式与中心正离子间的库仑斥力密切相关．在含有一种以上正离子的晶体中，电价高、配位数低的那些正离子间倾向于不相互共有配位多面体的几何元素：点、线或面。

(v) 第五规则．在晶体结构中，实质不同的结构组成者的种数，一般应趋向于最小限度。

泡令规则不仅适用于离子晶体，对于具有共价键成分的离子晶体也可适用的。离子晶体如违反泡令规则，其相应的晶体结构应当是不够稳定的。

(4) 键价理论　泡令的电价规则现已被发展成为键价理论(Bond-Valence Theory)，这个理论指出，通过每个原子的键价总和等于它的原子价，而原子的键价 (S) 与键长 (R) 可以联系如下：

$$S = (R/R_0)^{-N}$$

或

$$S = \exp[-(R - R_0)/B]$$

式中 R_0 为单价键长，即 $R = R_0$ 时 $S = 1$. N 和 B 为常数，已经为各种电正性元素与电负性较强的 O. F. 原子等成键时给出了合适的数值。

(5) 雷姆柏格斯 (Rambergs) 规则　这个规则共由下述四条组成：

(i) 第一规则. 稳定的化合物的组成总是呈现出两个最小离子的配对和两个最大离子配对的。

当两种化合物进行复分解而重新化合时，就会出现这种情况。例如：

$$\underset{0.78}{\mathrm{Li}}\,\underset{1.81}{\mathrm{Cl}} + \underset{0.98}{\mathrm{Na}}\,\underset{1.33}{\mathrm{F}} \rightarrow \mathrm{LiF} + \mathrm{NaCl},$$

离子半径(Å) 0.78　1.81　0.98　1.33

$$\underset{0.65}{\mathrm{Mg}}\,\underset{1.84}{\mathrm{S}} + (\underset{0.99}{\mathrm{Ca}}, \underset{1.13}{\mathrm{Sr}}, \underset{1.35}{\mathrm{Ba}})\,\underset{1.32}{\mathrm{O}} \rightarrow \mathrm{MgO} + (\mathrm{Ca}, \mathrm{Sr}, \mathrm{Ba})\mathrm{S}.$$

离子半径(Å)　0.65　1.84　0.99　1.13　1.35　1.32

(ii) 第二规则. 较稳定的化合物含有等电荷离子配对. 通常，高电荷正离子同高电荷负离子配对，低电荷正离子和低电荷负离子配对。

当正、负离子半径相近时，更要考虑它们的电荷效应。例如

$$Mg^{2+}F_2^- + Li_2^{+}O^{2-} \rightarrow Mg^{2+}O^{2-} + 2Li^{+}F^{-}$$

或

$$Ca^{2+}Br_2^- + Na_2^+Se^{2-} \rightarrow Ca^{2+}Se^{2-} + 2Na^+Br^-.$$

离子半径(Å) 1.06　1.96　0.98　1.91

(iii) 第三规则． 对于大小不同而所带电荷相同的正离子和大小相同而所带电荷不同的负离子而言，存在着如下的规则，即小的正离子同高电荷的负离子相结合，而大的正离子同低电荷的负离子相结合．例如

$$2LiF + Na_2O \rightarrow Li_2O + 2NaF,$$

$$2LiCl + K_2S \rightarrow Li_2S + 2KCl.$$

离子半径(Å)　1.81　1.33　1.74

(iv) 第四规则．对于大小相同、而电荷不同的正离子和大小不同、而电荷相同的负离子而言，有如下情况：

如果负离子具有同样电荷，而正离子为同样大小时，则较小负离子同高电荷正离子相配对．例如

$$Li_2O + MgS \rightarrow MgO + Li_2S$$

0.78 Å

或

$$Na_2O + CaSe \rightarrow CaO + Na_2Se.$$

雷姆柏格斯规则对简单二元化合物离子晶体符合较好．此规则对于在高温熔液状态下生长晶体及其对化学反应的预测等均具有指导意义．

(6) 迪特泽尔 (Dietzel) 关系　在无机物质中，利用场强度这个概念可将离子大小及其价数同所形成的物质类别联系起来．场强度的定义为

$$Z/D^2,$$

Z 为正离子的价数，D 为正、负离子之间的距离．

在二元体系中，物质类别正比于两种正离子场强度差值，即 $\Delta(Z/D^2)$ 值．

当 $\Delta(Z/D^2)$ 小于 10% 时，出现无限互溶的固溶体．

当 $\Delta(Z/D^2)$ 值增加时，得到简单低共熔混合物．

当 $\Delta(Z/D^2)$ 再进一步增加时，形成非同成分熔化化合物。

对于二元氧化物体系，当 $0.5 \leqslant \Delta(Z/D^2) \leqslant 1.0$ 时，液体不混溶性是普遍存在的。

迪特泽尔关系对三元体系也可部分地适用的，但对这方面的研究仍不够充分。

(7) 其它方面的一些规律　其他方面的规律，主要表现在下述几个方面:

(i) 在不同种类的晶体中，若它们的化学键是同型的，则它们的键长和键角应稳定在一定范围内．而键长的差别一般不超过 0.1 Å．但氢键的键长在不同情况下，可能有较大的差异，强氢键键长较短，而弱氢键键长较长．氢键的强弱有时在晶体的物理效应上反映出来。

(ii) 在含有氢原子的化合物中，凡有条件形成氢键时，总是朝着形成尽可能多的氢键的趋向发展．氢键较范德瓦耳斯键强，氢键具有一定的方向性，但并不象共价键那样具有严格的方向性。所以只要具备氢键结合的条件，分子结合成晶体(包括有机和无机晶体)时，总是尽可能结合成氢键，因为这样才便于降低体系的能量，促使晶体结构趋于更稳定状态。

(iii) 晶体结构和晶体性能密切相关，结构决定性能，而性能又反映结构．例如：凡具有压电、热释电效应或旋光性等的晶体，均不存在对称中心，而具有对称中心及属于 432，622，422 等点群的晶体均不具有非线性光学的倍频效应。

现将无机化合物晶体中具有代表性的结构型，按照其所含有的原子种类的多少，分为两类，一类为二元化合物(如 AX，AX_2，···，A_nX_m)，另一类为多元化合物(如 ABX_3，ABX_4，···等)，下面分别加以概述。

5.3.1　二元化合物典型的晶体结构

(1) AX 型晶体结构　AX 型化合物最有代表性的结构型是 NaCl 型、CsCl 型、ZnS 型和 NiAs 型等。

(i) NaCl 型结构．氯化钠晶体结构属于立方面心点阵，空间群为 O_h^5-$Fm3m$，晶胞常数为 $a_0 = 5.628$ Å，晶胞中含有化学式数目 $Z = 4$，其结构见图 2.6。

从图 2.6 可以看出，Cl^- 和 Na^+ 各占有一套立方面心点阵，两者套叠时，一套点阵配置于另一套点阵间距的中点，Cl^- 和 Na^+ 在晶胞中的坐标位置分别为

$$Cl^-:\ 000,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2},\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2};$$

$$Na^+:\ \frac{1}{2}\ 0\ 0,\ 0\ \frac{1}{2}\ 0,\ 0\ 0\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}.$$

在 NaCl 晶体结构中，晶胞中的十二条棱都是互相公用的．

NaCl 晶体结构也可以看作是 Cl^- 作立方最紧密堆积，而 Na^+ 处于全部八面体空隙中，Na^+ 在 Cl^- 周围都是八面体配位，因此，Na^+ 和 Cl^- 的配位数均为 6。

属于 NaCl 型结构的二元化合物晶体有许多种，诸如

(A) 卤化物 (Ax)：这里 A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Ag^+……等；x 为 F^-, Cl^-, Br^- 等阴离子．

(B) 氢化物 (AH)：A = Li, Na, K, Rb, Cs.

(C) 氧化物 (AO)：A = Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Ti^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} 等离子．

(D) 硫化物 (AS)：A = Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} 等离子．

(E) 硒化物 (ASe)：A = Pb^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, … 等离子．

(F) 碲化物 (ATe)：A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ti^{2+} 等离子．

(G) 碳化物 (AC)：A = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Th 等．

(H) 氮化物 (AN)：A = Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Np, Pu, Th, U 等．

(I) 镧系、锕系元素的氮、磷、砷、锑、铋等化合物．

(J) 过渡金属元素的氧化物等.

在上述各种晶体中，LiF，KCl，KBr，NaCl 等晶体为重要的光学材料. LiF 晶体能用于紫外光波段，而 NaCl，KCl，KBr 等晶体适用于红外光波段，可用于制作窗口和棱镜等. PbS 等晶体是重要的红外探测材料等.

NaCl 型结构的稳定区应在正、负离子半径之比 $r^+/r^- = 0.414—0.73$ 的范围内. 当 $r^+ > r^-$ 时，正离子作立方最紧密堆积，而负离子在其八面体空隙中. 当 $r^+/r^- < 0.414$ 时，AX 型晶体多为 ZnS 型结构. 当 $r^+/r^- > 0.73$ 时，AX 型晶体多为 CsCl 型结构.

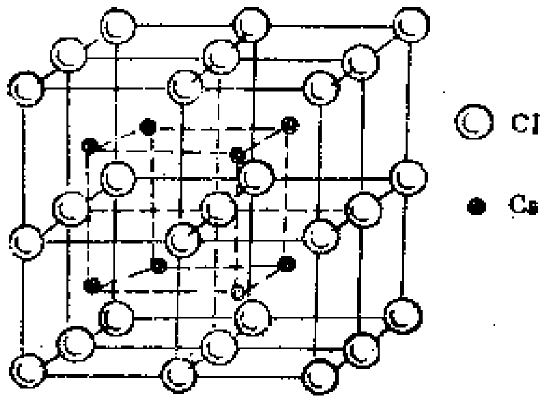


图 5.11 CsCl 晶体结构模型.

(ii) CsCl 型结构. CsCl 晶体结构属于立方初基点阵，空间群为 O_h^1-$Pm3m$，晶胞常数 $a_0 = 4.110$ Å，晶胞中化学式数目 $Z = 1$. Cs^+ 和 Cl^- 在晶胞中的坐标位置为

$$Cl^-:\ 0\ 0\ 0, \qquad Cs^+:\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}.$$

CsCl 晶体结构模型，如图 5.11 所示. 在 CsCl 晶体结构中，Cl^- 和 Cs^+ 各占有一套立方初基点阵位置，而整个 CsCl 晶体结构可视为 Cl^- 的立方初基点阵与 Cs^+ 的立方初基点阵套叠而成. 在套叠时，一套点阵配置在另一套点阵的立方晶胞体心. 两种离子的配位数均为 8.

CsCl 型结构的稳定区应在正、负离子半径比 $r^+/r^- \approx 1$—0.73 之间。属于这种结构型的晶体有：CsBr，CsI，RbCl，ThTe，TlCl，TlBr，TlI，NH_4Cl，NH_4Br，NH_4I 以及一些合金的晶体结构，例如 AgCd，AgMg，··· 等晶体。

(iii) 硫化锌 (ZnS) 型结构。ZnS 晶体结构有两种主要变体，一种为立方闪锌矿型结构，另一种为六方纤维锌矿型结构。

闪锌矿 (α-ZnS) 的晶体结构为立方面心点阵，空间群为 T_d^2-$F\bar{4}3m$，晶胞常数为 $a_0 = 5.420$ Å，晶胞内化学式数目 $Z = 4$。正、负离子在晶胞中的坐标位置为

$$S^{2-}:\ 0\ 0\ 0,\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},\ \ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2},\ \ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0;$$

$$Zn^{2+}:\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4},\ \ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4},\ \ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4},\ \ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}.$$

α-ZnS 晶体结构模型，见图 4.24。在 α-ZnS 晶体结构中，S^{2-} 形成立方最紧密堆积，Zn^{2+} 占有 1/2 的四面体空隙，两种离子的配位数均为 4。

若将 α-ZnS 晶体结构的 Zn^{2+} 和 S^{2-} 全部用C原子取代时，则变成金刚石结构。

具有 α-ZnS 型结构的晶体有：CuF，CuCl，CuBr，CuI，BeO，BeS，CdS，HgS，BeSe，BeTe，ZnSe，HgSe，ZnTe，CdTe，MgTe，AlP，GaP，AlAs，GaAs，AlSb，GaSb，InSb，GaP，BAs，BN，BeB 等晶体，其中有些是重要的红外半导体和电光晶体，例如：InSb，GaAs，GaP，CdS，CuCl 等晶体。BN 为超硬晶体。

纤维锌矿 (β-ZnS) 晶体结构属于六方晶系，空间群为 C_{6v}^4-$P6mc$，晶胞常数为 $a_0 = 3.84$ Å，$c_0 = 5.180$ Å，晶胞中化学式数目 $Z = 2$，β-ZnS 晶体结构模型如图 5.12 所示。

在 β-ZnS 晶体结构中，S^{2-}成六方最紧密堆积，而 Zn^{2+} 占有 $\frac{1}{2}$ 四面体空隙中，两种离子的配位数均为 4。

属于 β-ZnS 型结构的有：NH_4F，CuBr，CuI，AgI，MnS，MnSe，

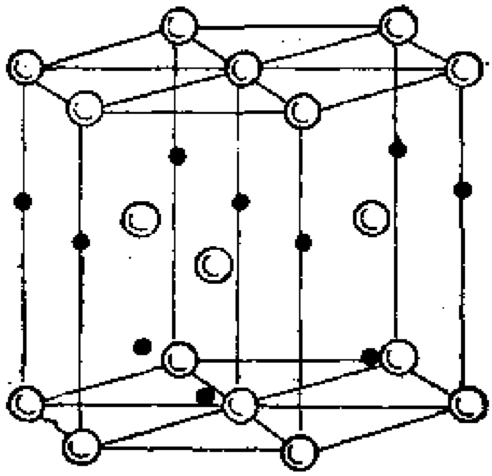


图 5.12 β-ZnS 晶体结构模型.

MnTe, NbN, TaN, ZnO, BeO, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, BN, AlN, GaN, InN 等晶体.

ZnS 型结构的稳定区应在正、负离子半径比 $r^+/r^- = 0.414$—0.225 之间. 但很难预言这种二元化合物究竟是属立方 α-ZnS 还是属六方 β-ZnS 型结构，一般来说，硫族化合物倾向于形成立方 α-ZnS 型结构，例如: BeS, ZnSe 等晶体，但氧化物等倾向于形成六方 β-ZnS 型结构，例如: BeO, ZnO 等晶体.

ZnS 晶体有多种多层次重复堆积的变体，有的变体多达 50 层次重复堆积，而立方 α-ZnS 和六方 β-ZnS 可以看作是多种变体的两种极限情况. 多层次重复堆积的结构是介于这二者之间的中间变体.

有些含有氢键的化合物晶体，也属于 ZnS 型结构，例如 LiSH 和 $LiNH_2$ 等均具有立方 α-ZnS 型结构，而 NH_4F 则属于六方 β-ZnS 型结构，这些晶体结构都与氢键的方向有关.

(iv) 红镍矿 (NiAs) 型结构. NiAs 型结构是过渡金属元素与较易极化的 A 分族部分元素组成的 AX 型化合物的存在形式.

红镍矿晶体属于六方晶系，六方初基点阵，空间群为 D_{6h}^4-$P6_3/mmc$，晶胞常数为 $a_0 = 3.062$ Å，$c_0 = 5.009$ Å，晶胞中化学式数目 $Z = 2$. NiAs 晶体结构模型如图 5.13 所示.

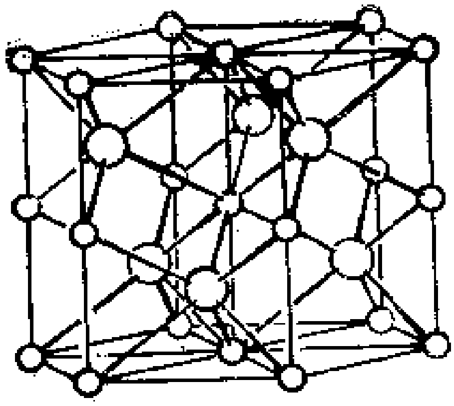


图 5.13 红镍矿晶体结构模型.

在 NiAs 晶体结构中，Ni 位于整个六方柱大晶胞的各个角顶、底心、体心以及棱的中央，这样联接相邻的 6 个 Ni 原子，即构成一个三方柱，整个六方柱则划分成上、下各 6 个这样的三方柱，As 原子位于其中相间的 6 个三方柱的体心，因此，每个 As 原子为周围 6 个成三方柱形分布的 Ni 原子所包围，而每个 Ni 原子则位于 6 个成八面体分布的 As 原子的空隙中，Ni，As 原子的配位数均为 6。Ni，As 八面体以共面相联，形成平行于 6 次对称轴的纵列。位于八面体中心的 Ni 原子，则形成许多平行于 *c* 轴的链，这种结构的链状特征，表现在 *c* 轴方向 Ni—Ni 间距（2.52 Å）较 *a* 轴方向最近邻的 Ni—Ni 间距（3.61 Å）小得多，所以 NiAs 晶体

表 5.1 一些比较重要的 NiAs 型结构的 AX 化合物晶体

TiS	TiSe	TiTe				
VS	VSe	VTe	VP	VAs*		RhBr
CrS	CrSe	CrTe	CrP*	CrAs*	CrSb	
FeS	FeSe	FeTe	FeP*	FeAs*	FeSb	
CoS	CoSe	CoTe	CoP*	CoAs*	CoSb	FeSn
NiS	NiSe	NiTe		NiAs*	NiSb	NiSn
		MnTe	MnP*	MnAs*	MnSb	
		RhTe			RhSb*	RhSn
		PdTe			PdSb	PdSn
					PtBi	PtSn

* 表示畸变的 NiAs 型结构.

中的链是典型的共价键和金属键的混合键,即中间型键。

一些比较重要的 NiAs 型结构的 AX 型化合物晶体见表 5.1.

对NiAs 型结构化合物磁性的测量表明，在这类化合物中，有许多晶体具有大的铁磁或反铁磁性. 由此可见，在这类结构型的化学键中有金属键的成分.

另外,有少数化合物呈反 NiAs 型结构，即在晶体结构中金属原子与非金属原子换位。例如：NbN，PtB，RhB 等晶体结构就属于反 NiAs 型结构。

AX 型化合物晶体结构递变规律可总结为

负离子　小 ⟶ 大，
正离子　大 ⟶ 小，
离子极化　弱 ⟶ 强，
典型离子晶体 ⟶ 共价键层状结构
（包含金属键成分）

$$CsCl \rightarrow NaCl \rightarrow \alpha\text{-}ZnS$$

$$\beta\text{-}ZnS$$

NaCl ⟶ NiAs，

配位数

$$8 \longrightarrow 6 \longrightarrow 4.$$

以上所述 AX 型化合物的四种晶体结构型，占据了 AX 型化合物的很大一部分,并且它们的成分均具有不定比性.

(2) AX_2 型化合物的晶体结构型　AX_2 型化合物主要有氟化物与氧化物等，最典型的晶体结构型有两种，一种为萤石（CaF_2）型结构，另一种为金红石（TiO_2）型结构. 按照正、负离子半径比（r^+/r^-）的大小来区分这两种结构型,见表 5.2.

(i) 萤石（CaF_2）型结构. 萤石（CaF_2）晶体属于立方晶系,立方面心点阵,空间群为 $O_h^5\text{-}Fm3m$，晶胞常数 $a_0 = 5.45\,\text{Å}$，晶胞中的化学式数目 $Z = 4$,整个 CaF_2 晶体结构可看作是三个相同的立方面心点阵的固定交错套叠，套叠的结果是使 Ca^{2+} 位于立方面心晶胞的角顶和面心，而 F^- 则位于其晶胞所等分的 8 个小立

表 5.2 具有 CaF_2 与 TiO_2 型结构的 AX_2 型化合物

CaF_2 型				TiO_2 型			
$r^+/r^- > 0.732$				$r^+/r^- = 0.732-0.38$			
BaF_2	0.99	CeO_2	0.72	MnF_2	0.59	PbO_2	0.60
PbF_2	0.88	ThO_2	0.68	FeF_2	0.59	SnO_2	0.51
SrF_2	0.83	PrO_2	0.66	PdF_2	0.59	TiO_2	0.49
($BaCl_2$	0.75)	PaO_2	0.65	($CaCl_2$	0.55)	WO_2	0.47
CaF_2	0.73	UO_2	0.64	ZnF_2	0.54	OsO_2	0.46
CdF_2	0.71	NpO_2	0.63	CoF_2	0.53	IrO_2	0.46
($SrCl_2$	0.63)	PuO_2	0.62	NiF_2	0.51	RuO_2	0.45
		AmO_2	0.61	($CaBr_2$	0.51)	VO_2	0.43
		ZrO_2	0.57	MgF_2	0.48	CrO_2	0.40
		HfO_2	0.56			MnO_2	0.39
						GeO_2	0.38

方体的体心，Ca^{2+}，F^- 离子在晶胞中的位置为

$$Ca^{2+}:\ 000,\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0;$$

$$F^-:\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},$$

$$\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}.$$

CaF_2 晶体的结构模型如图 5.14 所示。

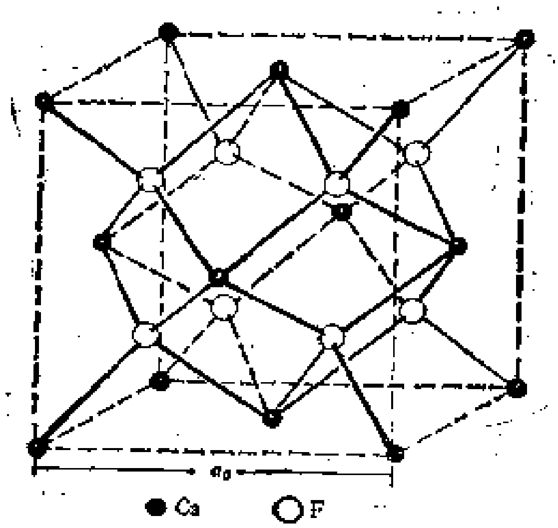


图 5.14 萤石 (CaF_2) 晶体结构模型.

从圆球紧密堆积的角度来看，萤石的晶体结构，可自闪锌矿(α-ZnS)晶体结构中引出，即由 Ca^{2+} 构成立方最紧密堆积，而 F^- 填充在全部四面体空隙中，由于 F^- 的离子半径较大，使 Ca^{2+} 所形成的立方最紧密堆积被挤松了，因此，每个 Ca^{2+} 被 8 个 F^- 所包围，因而 Ca^{2+} 的配位数为 8，每一个 F^- 被 4 个 Ca^{2+} 所包围，其配位数为 4。

优质的 CaF_2 晶体，它不仅是重要的光学材料，而且是激光基质晶体，掺入 Sm^{2+} 的 CaF_2 晶体是第一次出现四能级系统的激光工作物质，而掺 Dy^{3+} 的 CaF_2 晶体是早期实现激光连续输出的工作物质。

与萤石结构相对应的另一类结构型为反萤石型结构，其化学式为 A_2X，即萤石结构中的正离子被负离子所代替．属于反萤石型结构的化合物有 Li_2O, Na_2S, Li_2S, Ag_2S, Cu_2S, Cu_2Se 等晶体，而正、负离子的配位数分别为 4 和 8.

(ii) 金红石(TiO_2)型结构　金红石(TiO_2)晶体属于正方晶系，正方初基点阵，空间群为 D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$，晶胞常数为 $a_0=4.594$ Å，$c_0=2.959$ Å．金红石晶体结构模型如图 5.15 所示。

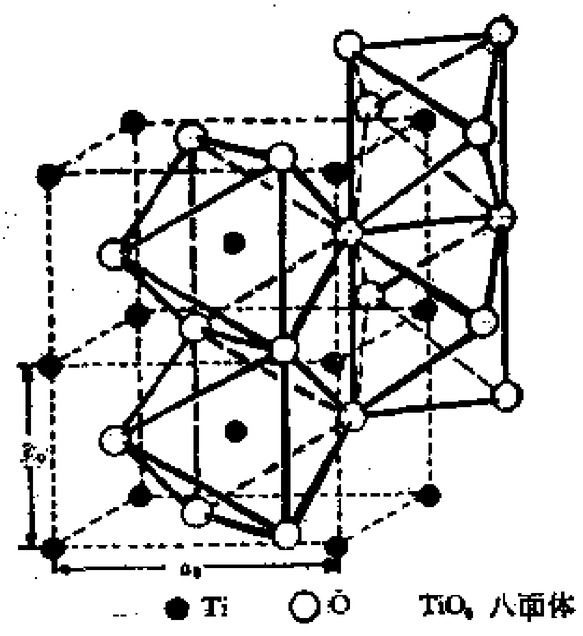


图 5.15　金红石晶体结构模型.

从圆球紧密堆积的角度来看，在金红石晶体结构中，O^{2-} 形成了歪曲的六方最紧密堆积，其半数的八面体空隙为 Ti^{4+} 所占据．在理想的六方最紧密堆积时，正离子应位于三方柱的三个顶点上，A—X—A 键角相应为 132°，132°，90°，三个键不在同一平面上，X 位于三方柱的体心．但在金红石晶体的情况下，其结构歪曲成正方对称性，而相应的 A—X—A 键角都是 120°，三个键在同一平面内，其配位八面体也受到歪曲，Ti^{4+}的配位数为 6，而 O^{2-} 的配位数为 3．

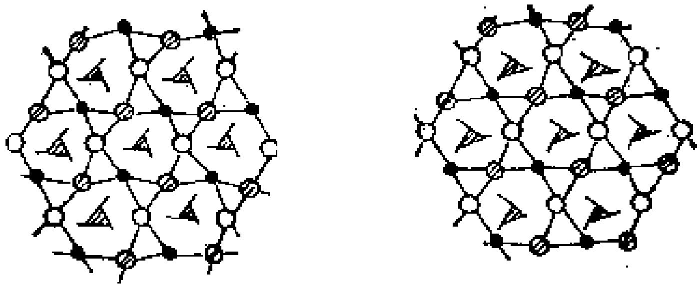
有些过渡元素化合物的金红石型结构，歪曲成单斜晶体，例如：MoO_2，VO_2 等化合物，结构中的金属离子往往沿链方向接近，具有金属或半导体性质．

(iii) 石英 (SiO_2) 晶体结构．石英 (SiO_2) 晶体结构包括一系列变体，如 α 石英、β 石英、鳞石英、方英石、……等．在石英 (SiO_2) 晶体结构型中，Si 与 O 组成 Si—O 四面体，Si 的 4 个 sp^3 杂化轨道分别与 4 个氧的 p 轨道成键，形成 4 个 σ 键，键角为 109°28′．各个四面体之间彼此以角顶相联，每一个 Si 原子被位于四面体各顶角的四个氧原子所包围，而一个氧原子则与两个 Si 原子相联接．但由于 Si—O 四面体在空间中联接方式的不同，因而表现出一系列变体，并反映在晶体形态与物理性质等方面的差异．

作为压电晶体使用的只有 α 石英 (α-SiO_2) 晶体，这种晶体又称压电水晶．人们很早就发现 α 石英具有优异的压电效应，最初用的压电水晶多为天然水晶．近几十年来，由于使用量与日俱增，天然水晶远远满足不了需求，又发展了工业人工水晶．水晶没有自发极化与热释电效应，熔点为 1750℃，莫氏硬度为 7，空间群为 D_3^4-$P3_12$ 或 D_3^6-$P3_22$，晶胞常数 $a_0 = 4.904$ Å，$c_0 = 5.397$ Å．α 石英晶体结构在 (0001) 面投影示意图如图 5.16 (A)，(B) 所示．

在 α-SiO_2 晶体中，Si—O 四面体以其角顶与邻接的四面体角顶相联，按同一方向围绕 3_1 或 3_2 轴旋转排列．α 石英晶体是左形或是右形即视三次螺旋轴是 3_1 轴或 3_2 轴而定．

石英 (SiO_2) 的多种晶型的相变关系如下：



(A) 左形　　　　　　(B) 右形

○：Si 原子在 $0C_0$ 高度　　○：Si 原子在 $0C_0$ 高度

⊘：Si 原子在 $(2/3)C_0$ 高度　　⊘：Si 原子在 $(2/3)C_0$ 高度

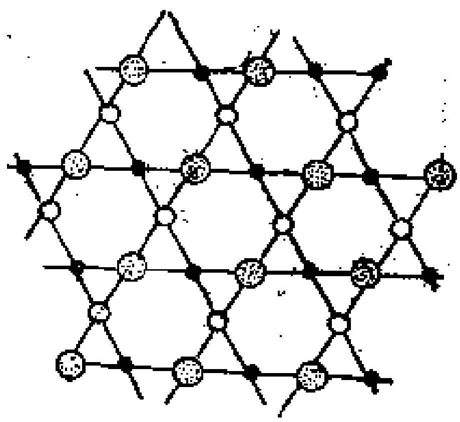
●：Si 原子在 $(1/3)C_0$ 高度　　●：Si 原子在 $(1/3)C_0$ 高度

图 5.16　α 石英晶体结构在 (0001) 面上的投影示意图.

$$\alpha\text{石英}\xrightleftharpoons{573℃}\beta\text{石英}\xrightleftharpoons{870℃}\text{鳞石英}\xrightleftharpoons{1470℃}\text{方英石}.$$

(低温石英)　(高温石英)

当温度高于 573℃ 时，三方 α 石英就转变为六方 β 石英，空间群 D_6^4-$P6_22$ 或 D_6^5-$P6_42$，晶体的对称性升高．高温六方 β 石英结构在 (0001) 面上的投影如图 5.17 所示．



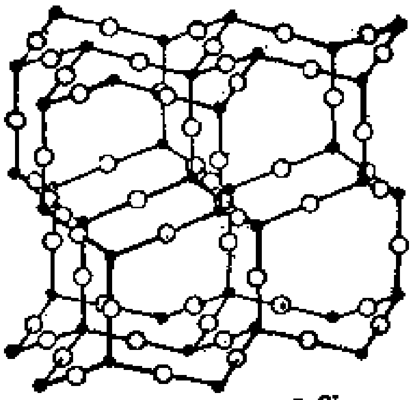
○ Si 在 $0c_0$

◎ Si 在 $1/3c_0$

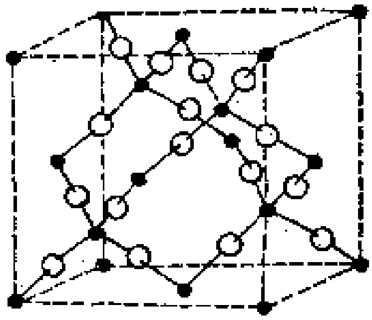
● Si 在 $2/3c_0$

图 5.17　高温 β 石英结构在 (0001) 面投影图.

当温度高于 870℃ 时，β 石英转变为鳞石英，温度再继续升高，鳞石英便转变为方英石，结构均不如石英紧密．鳞石英与方英石的晶体结构如图 5.18(A)，(B) 所示．



(A) 鳞石英



(B) 方英石

图 5.18 鳞石英和方英石结构模型.

(iv) 碘化镉 (CdI_2) 型结构. CdI_2 晶体属于三方晶系，六方初基点阵，空间群为 D_{3d}^3-$P\bar{3}m$，晶胞常数为 $a_0 = 4.24$ Å，$c_0 = 6.84$ Å，晶胞中的化学式数 $Z = 1$，其晶体结构模型如图 5.19 所示。

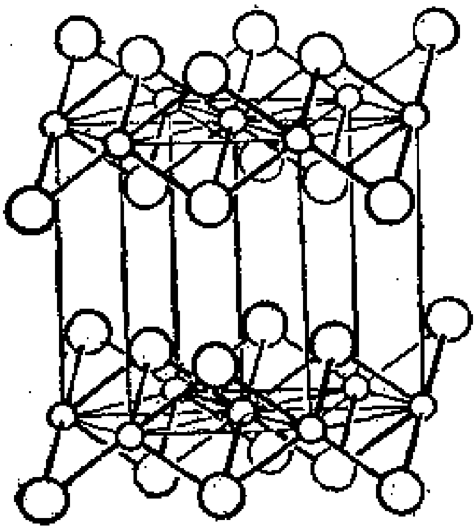


图 5.19 碘化镉 (CdI_2) 晶体结构模型.

在 CdI_2 晶体结构中，Cd^{2+} 位于六方柱大晶胞的各个角顶和底心，而 I^- 则位于 Cd^{2+} 三角柱形重心的上方或下方，I^- 成畸变的六方最紧密堆积，而 Cd^{2+} 则相间成层地填充于半数的八面体空隙中，依有序方式被 Cd^{2+} 占据，如以 A，B，C 和 a，b，c 分别代表负离

子与正离子三个交错的紧密堆积层，其层序可表示为$|AbC|AbC|$，从而构成了成分为 CdI_2 分子的层状结构，电性中和，正、负离子的配位数为 6 和 3。在层内 A—X 键系带有共价键成分的离子键，而在层与层之间的结合力为范德瓦耳斯键，因此晶体具有平行于(0001)面的解理面。

$CdCl_2$ 型结构与 CdI_2 型结构相比，每一层的结构是相同的，但层与层之间堆积方式却不同。而 Cl^- 成立方最紧密堆积，其层序可写作$|AcB||CbA||BaC|$。$CdCl_2$ 型结构比 CdI_2 型结构离子性强一些，这可由下列事实看出，在 $CdCl_2$ 晶体结构中，Cd — Cl = 2.74 Å，而 $r_{Cd^{2+}} + r_{Cl^-} = 2.85$ Å，两者的差值 $\Delta = 0.11$ Å。

在 CdI_2 晶体结构中，Cd — I = 2.98 Å 而 $r_{Cd^{2+}} + r_{I^-} = 3.23$ Å，其差值 $\Delta = 0.25$ Å. 由此可见，在 CdI_2 晶体结构中，I^- 的极化率增加了。

属于 CdI_2 型结构的晶体有 $MgBr_2$，$FeBr_2$，$CoBr_2$，MgI_2，CaI_2，MnF_2，FeI_2，CoI_2；$CoTe_2$，HfS_2，$IrTe_2$，HfSe；$Ca(OH)_2$，$Mg(OH)_2$，$Mn(OH)_2$，$Fe(OH)_2$，$Co(OH)_2$，$Ni(OH)_2$，$Cd(OH)Br$，$Mg(OH)Cl$，$Co(OH)_{1.5}Br_{0.5}$ 等，其中 (OH^-) 与 I^- 一样，极化率是很大的。

属于 $CdCl_2$ 型结构的晶体有 $MgCl_2$，$MnCl_2$，$FeCl_2$，$CoCl_2$，$NiCl_2$，$ZnCl_2$，$CdCl_2$，$ZnBr_2$，NbS_2，···等。

在 AX_2 型化合物中，溴化物介于氯化物与碘化物之间，而氟化物多呈 CaF_2 型结构。

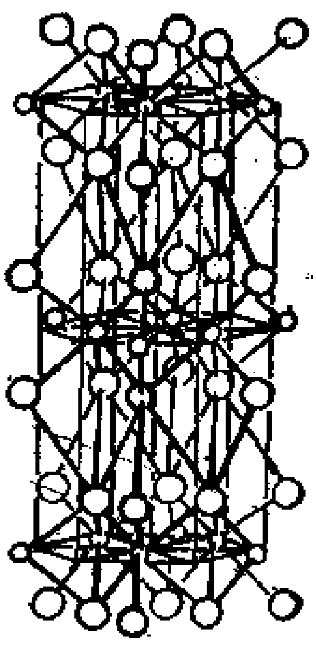


图 5.20 MoS_2 晶体结构模型.

(v) 辉钼矿(MoS_2)型结构. MoS_2晶体结构属于六方晶系，六方初基点阵，空间群为 D_{6h}^4-$P6_3/mmc$，MoS_2 具有与 CdI_2 型类似的层状结构，其结构模型如图 5.20 所示。

在这种结构型中，A与X的紧密堆积层系按 $|BaB|AbA|$ 堆积而成。A原子被6个X原子所包围，X原子被3个A原子所包围。A(Mo)的配位多面体为一个三方柱。在这种结构中，层内的结合力，主要是共价键，六个X原子位于三方柱的各个角顶，而层间的结合力主要为金属键。MoS_2 晶体在工业上常被用作在高压下工作机器的润滑剂。

以 MoS_2 型结构存在的 AX_2 型化合物有钨和钼的硫化物、硒化物与碲化物等晶体。

(3) A_nX_m 型晶体　在 A_nX_m 型化合物晶体中，随着正离子电价的增大，极化性的影响也越来越重要，等向性 ($a_0/c_0 \doteq 1$) 结构型式逐渐沦为次要，而层状，链状与分子型的结构型就占据了主导地位。

(i) AX_3 型化合物．在 $AX_3(m=3)$ 型化合物中，有等向性的离子晶体，如 BiF_3, ScF_3 等晶体．有层状结构的晶体，如 LaF_3, $PuBr_3$ 等晶体．有分子间以范德瓦耳斯键结合的分子晶体，如 BF_3 等晶体．

在 AX_m 型化合物中，当 $m>3$ 时，一般均为分子晶体．

(ii) A_2X_3 型化合物．A_2X_3 型金属氧化物大都是些离子化合物，在这类化合物的结构型中，最常见的是刚玉 (α-Al_2O_3) 型结构．

刚玉 (α-Al_2O_3) 为典型的离子晶体，它属于三方晶系，三方 R 点阵，空间群为 D_{3d}^6-$R\bar{3}c$，晶胞常数 $a_0 = 5.128$ Å，$\alpha = 55°20'$．

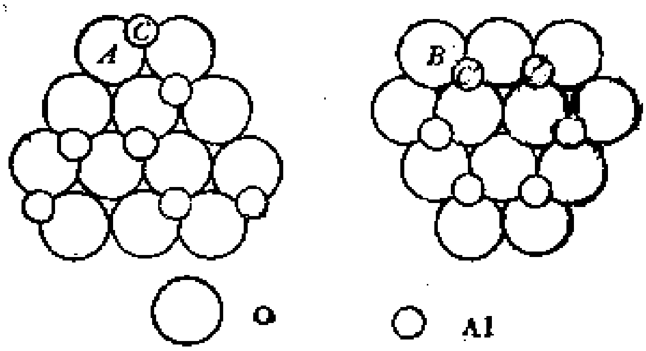


图 5.21　α-Al_2O_3 晶体中氧与铝的密置层．

在菱方晶胞中含有两个 Al_2O_3 化学式。这种三方菱形（R）点阵也可以划分成复六方点阵，晶胞常数 $a_0 = 4.7628$ Å，$c_0 = 13.0032$ Å，在这种晶胞中包含6个 Al_2O_3 化学式。

α-Al_2O_3 晶体结构可近似地看成是氧原子按六方最紧密堆积，而铝原子占据2/3八面体空隙，氧原子和铝原子的密置层按 $|AcBc'|AcBc'|\cdots$ 的方式堆积，其中 Ac 和 Bc' 层如图5.21所示。

在铝原子密置层中，有1/3的位置是空着。沿着 c 轴（c_3 对称轴）每隔两个填充铝的八面体，就出现一个空着的八面体空隙。而且八面体空隙是有些畸变的，铝原子也并不处在八面体空隙的中心，铝格位的对称性也从 c_{3v}-$3m$ 降至 c_3-3。见图5.22。

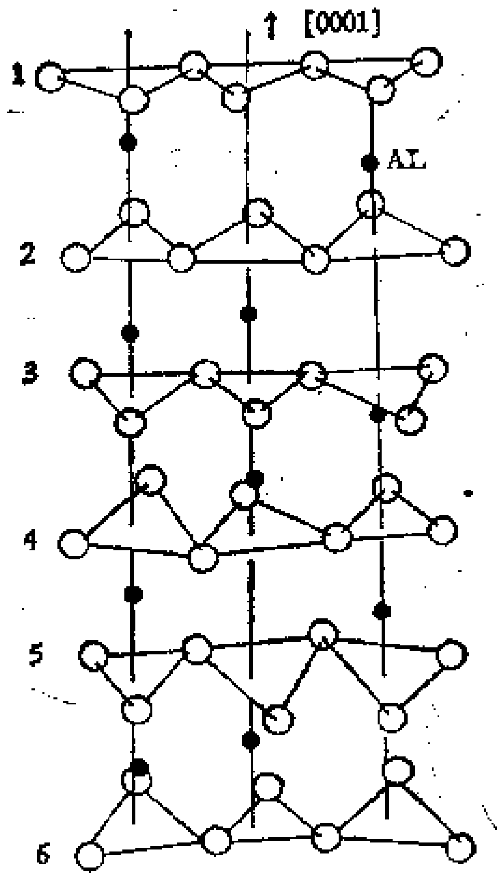


图5.22 α-Al_2O_3 晶体结构的一部分，铝原子位于两个氧密置层中间的稍有畸变的八面体空隙中，图中：○为O；●为Al.

刚玉（$\alpha-Al_2O_3$）晶体在工业上有着广泛的用途，例如可把它用作钟表轴承、研磨器件中所用的研磨材料等。另外，将刚玉晶体中掺入 Cr 原子，就变成一种具有应用价值的激光晶体（$Cr^{3+}-Al_2O_3$）。红宝石($Cr^{3+}-Al_2O_3$)晶体是以 Cr^{3+} 部分地取代 $\alpha-Al_2O_3$ 晶格中的 Al^{3+} 而构成的，Cr 原子外层的电子组态为 $3d^54s^1$，将 Cr 掺入 $\alpha-Al_2O_3$ 晶体中时，便失去 $3d^54s^1$ 中 3 个电子，只剩下 $3d^3$ 的 3 个电子，在晶体中以 Cr^{3+} 的形式存在，而使晶体呈现红色，其颜色的深度随所含有的 Cr^{3+} 浓度的增大而加深，Cr^{3+} 的含量一般在 0.05—0.1%（重量%）之间。红宝石（$Cr^{3+}-Al_2O_3$）晶体至今仍是一种重要的激光工作物质。

5.3.2 多元化合物典型的晶体结构

（1）ABX_3 型化合物　主要的 ABX_3 型化合物，见表 5.3。

表 5.3　主要的 ABX_3 型化合物

结构型	分子式	结构特性	存在的组成
方解石	$CaCO_3$	高的各向异性高的双折射	三价硼酸盐 二价碳酸盐等
文石(霰石)	$CaCO_3$	CO_3^{2-},Ca^{2+} 较方解石堆积的紧密	二价碳酸盐，具有较小正离子的硼酸镧系化合物
钛铁矿	$FeTiO_3$	共面八面体	$A^{2+}B^{4+}O_3$(A^{2+}, B^{4+} 为较小或中间大小的正离子)
钙钛矿	$CaTiO_3$	具有共顶点八面体的紧密堆积	$A^{2+}B^{4+}O_3$和$A^{+}B^{2+}F_3$(A大、B为中间大小的正离子)
六方结构	$BaMnO_3$	具有共面八面体的紧密堆积	类似钙钛矿型，B为较小的正离子
辉石及其相关的结构	$MgSiO_3$		

主要的 ABX_3 型化合物的结构型分布区域，如图* 5.23 所示。$A^{2+}B^{4+}O_3$ [钙钛矿]型结构区域示意图，如图 5.24 所示*。

* 见 O. Moller, R. Roy, Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials —— The major Ternary Structural Families, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York (1974).

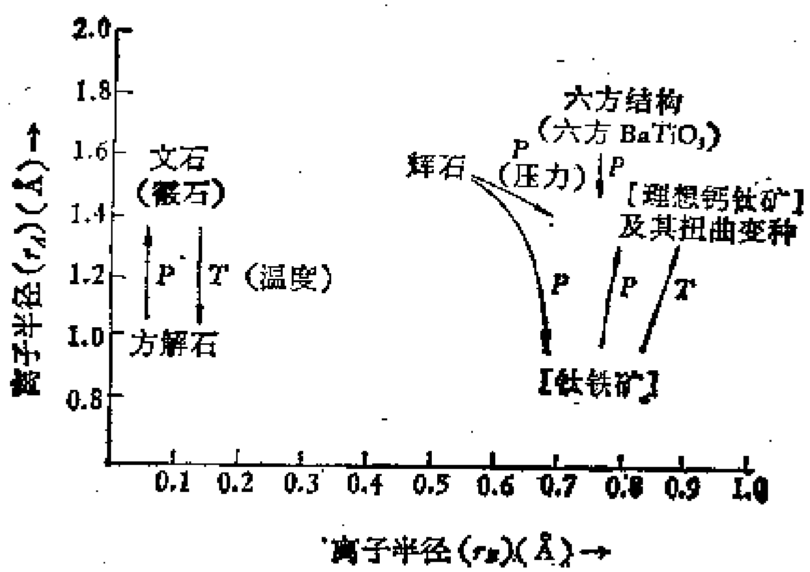


图 5.23 ABX₃ 型晶体结构型分布区域示意图.

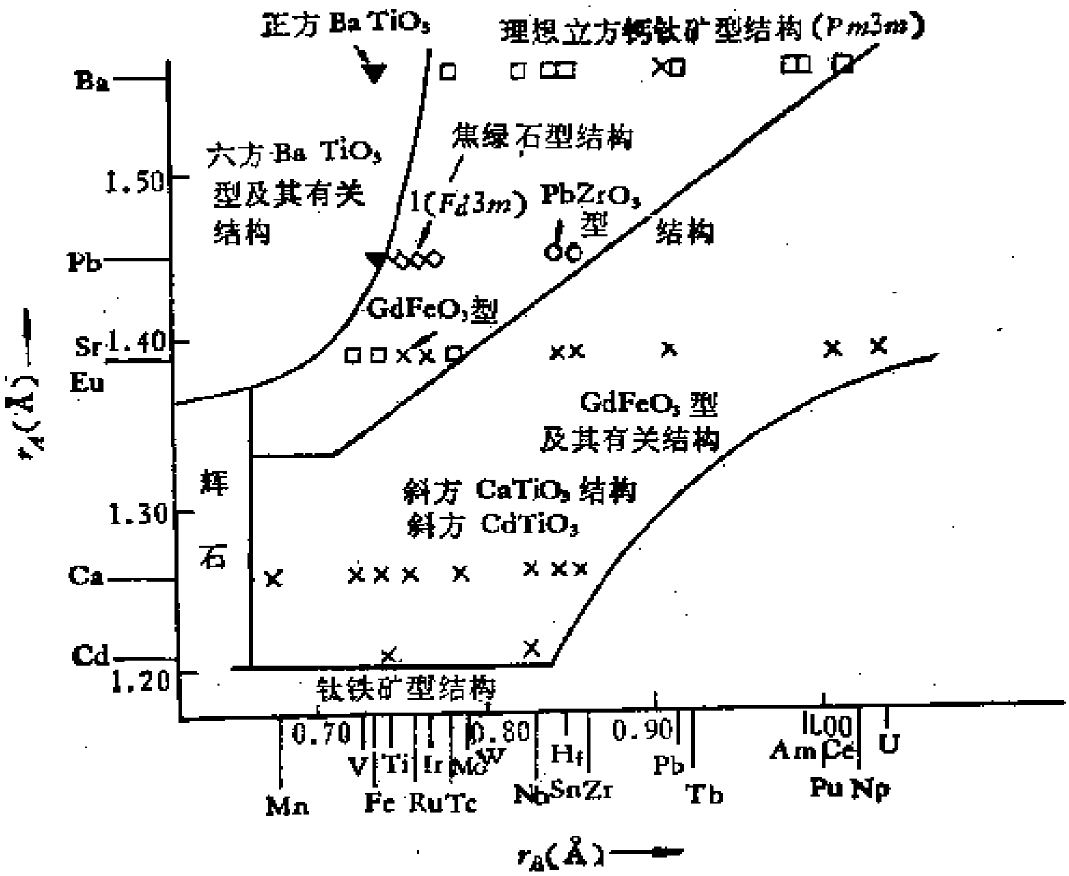


图 5.24 [钙钛矿]型结构区域示意图.

(i) 钙钛矿（$CaTiO_3$）型结构．钙钛矿（$CaTiO_3$）型结构是以天然钙钛矿命名的．在钙钛矿结构中，Ca^{2+} 和 O^{2-} 共同构成近似立方最紧密堆积，Ca^{2+} 周围有12个 O^{2-}，每一个 O^{2-} 被 4 个 Ca^{2+} 所包围，Ti^{4+} 占据着由 O^{2-} 形成的全部八面体空隙．$CaTiO_3$ 晶体结构模型如图 5.25 所示．

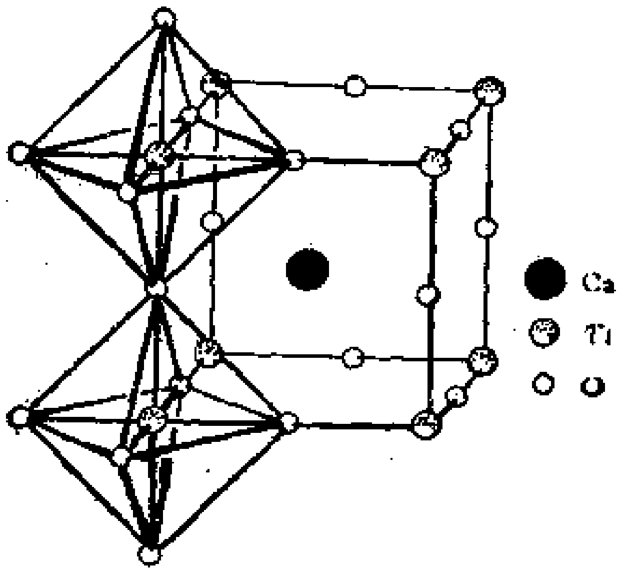


图 5.25 钙钛矿($CaTiO_3$) 晶体结构模型．

A，B，X 三种离子构成钙钛矿型结构的先决条件是 A 离子较大，B 离子较小，因此 A^{2+} 和 $X(O^{2-})$ 两种离子可一起按立方最紧密堆积排布，较小的正离子 B 则填充在它们的八面体空隙中．由于这种立方最紧密堆积是由 A^{2+} 和 $X(O^{2-})$ 两种不同的离子组成，所以 $CaTiO_3$ 型结构的对称性较同种原子构成的最紧密堆积的对称性要低，其空间群由 $O_h^5\text{-}Fm3m$ 降至 $O_h^1\text{-}Pm3m$．钙钛矿型结构化合物比较典型的代表是钛酸钡（$BaTiO_3$）晶体，它是工业上重要的铁电材料，具有强的压电效应．从晶体结构来看，只有当参予晶体结构的各个离子半径满足一定关系时，才能形成理想的钙钛矿型结构，这种关系可由图 5.25 求出，即

$$(r_A + r_x) = \sqrt{2}(r_B + r_x),$$

r_A：A 正离子半径；r_B：B 正离子半径；r_X：负离子半径．

事实上，这一理想关系式勿需严格地满足，只要满足以下条件

即可以：

$$(r_A + r_x) = t\sqrt{2}(r_B + r_X), \quad 0.8 < t < 1,$$

t 称为容忍因子，它说明离子晶体中离子间的相对大小，对其结构的影响是十分显著的。

理想的钙钛矿型结构应属于立方晶系，但有许多属于这种结构的晶体却扭曲为正方、斜方甚至成单斜晶系的晶体，这种扭曲与晶体的压电、热释电和非线性光学性质有着密切的关系，这种扭曲的钙钛矿型结构晶体，现已成为一类十分重要的技术晶体。

某些扭曲的钙钛矿型结构，当升高温度时，可以转变为理想的立方钙钛矿结构，如图 5.26 所示。

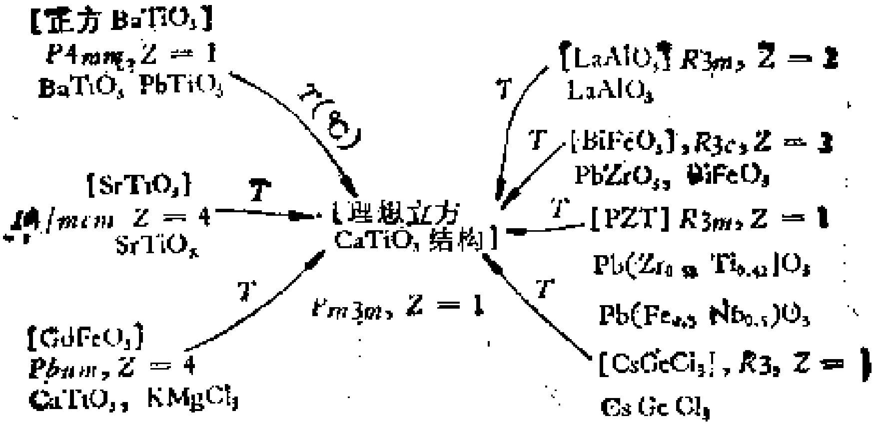


图 5.26 各种扭曲的钙钛矿型结构向理想钙钛矿结构过渡

另外还有许多化学计量比不是 ABX_3 型的化合物也能形成钙钛矿型结构，例如：Fe_4N，Mn_4N，Ni_4N 等化合物，在这类晶体结构中，N原子占有 $\frac{1}{4}$ 由 Fe（或 Mn，Ni 等）堆积成的八面体空隙，其原子分布与钙钛矿型十分类似，只是一个 Fe(Mn，Ni 等)原子起到A原子的作用，而另外三个 Fe(Mn，Ni) 原子起到X原子的作用，其结构式可写成 $FeNFe_3$ 的形式。在 Cs_3CoCl_5 或 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 的晶体结构中，$(Cl^-, 3Cs^+)$ 或 $(K^+, 3Cl^-)$ 形成立方最紧密堆积，而 $[CoCl_4]^{2-}$ 和 $[Mg \cdot 6H_2O]^{2+}$ 分别占有 Cs^+ 和 Cl^- 或 K^+，Cl^- 形成的八面体空隙，这两种化合物可分别写成

表 5.4 理想钙钛矿型结构的 ABX_3 化合物*

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数 a_0(Å)	其他例子
1—5	KUO_3	4.290	$A^{1+}B^{5+}O_3$ $CsIO_3$, $RbUO_3$, KUO_3, $RbPaO_3$, $KPaO_3$, $KTaO_3$, $KNbO_3$, $AgNbO_3$, $AgTaO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$ 等
2—4	$SrTiO_3$	3.905	$A^{2+}B^{4+}O_3$ A^{2+}: Ba, Pb, Sr, Eu, Ca, Cd B^{4+}: Ge, Mn, Cr, V, Fe, Ti, Tc, Mo, Nb, Sn, Hf, Zr A^{2+}: Ba, Sr B^{4+}: Pb, Tb, Pr, Ce, Am, Pu, NP, U, Pa, Th, Co
3—3	$LaAlO_3$	3.818	$LaYbO_3$, Ln_2O_3($Ln = La \rightarrow Gd$)
1—2	$KMgF_3$	3.989	$A^{1+}B^{2+}F_3$: A^{1+}: Cs, Tl, NH_4, Rb, K, Ag, Na B^{2+}: Mg, Ni, Zn, Co, V, Fe, Cr, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr
2—1	$BaLiF_3$	3.995	
1—2	$KMgH_3$	4.01	
2—1	$SrLiH_3$	3.833	ABX_3 ($X = Cl, Br, H$) $CsPbCl_3$, Cs_3GeCl_3, $CsHgCl_3$, $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$, $TlMnCl_3$, $KMgCl_3$, $CsSrCl_3$, $RbCdCl_3$, $KMnCl_3$
1—2	$CsCaCl_3$	5.396	同 上
1—2	$CsPbBr_3$	5.874	同 上
反钙钛矿	Mn_3GaC	3.896	Ln_3InC, Ln_3SnC, Ln_3TlC, Ln_3AlC, …
反钙钛矿	Mn_3GaN	3.903	Mn_3BN ($B = Au$, Hg, Sn, Pt, Pd, Rh, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Mn), …
反钙钛矿	Ti_3HgO	4.165	Ti_3AuO_{1-x}, V_3AuO_{1-x}, V_3PtO_{1-x}
反钙钛矿	$Ni_3InB_{0.5}$	3.773	
1,3—4	$(K_{0.5}Ce_{0.5})TiO_3$	3.889	$(Na_{0.5}La_{0.5})TiO_3$, $(Li_{0.5}La_{0.5})TiO_3$, $(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, …
2—1,5	$Ba(Na_{0.25}Ta_{0.75})O_3$	4.137	$Sr(Na_{0.25}Ta_{0.75})O_3$, …
2—2,5	$Ba(Zn_{0.33}Nb_{0.67})O_3$	4.094	$Ba(B_{0.33}Nb_{0.67})O_3$, $B = Ni$, Fe, Cd, Pb $Sr(Cd_{0.33}Nb_{0.67})O_3$, ……
2—3,6	$Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$	3.984	$Ba(Ln_{0.67}Mo_{0.33})O_3$, $Ln = Ce \rightarrow Lu$ $Sr(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$, ……
2—3,5	$Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	4.057	$Ba(Ln_{0.5}Bi_{0.5})O_3$, $Ln = La \rightarrow Lu$, Y, Sc, In $Sr(Ga_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, ……
3—2,4	$La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	3.932	$La(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, …
1—3	Tl_2OF_2	4.59	

* O. Muller, R. Roy, Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials (4), Edited by R. Rog University Park, PA, USA, 1974.

$Cl^-(CoCl_4)^{2-}Cs_3$ 和 $K(Mg\cdot6H_2O)Cl_3$ 化合物的形式，结构是反钙钛矿型结构。

一些具有理想钙钛矿型结构的 ABX_3 化合物，见表 5.4。

(ii) 钛铁矿 ($FeTiO_3$) 型结构．在钛铁矿 ($FeTiO_3$) 型结构中，正离子 A 远比 O^{2-} 要小，所以不可能象钙钛矿型结构那样，由正离子 A 和 O^{2-} 共同构成立方最紧密堆积．当 $r_A \leqslant 0.85$ Å 时，O^{2-} 往往能够单独地构成近似的六方最紧密堆积，而正离子 A 和 B 则有规律地占据着六方最紧密堆积所形成的八面体空隙的 $\frac{2}{3}$ 的位置，因此，可把钛铁矿型结构看作是刚玉 (α-Al_2O_3) 型结构的变种，Fe 和 Ti 原子分别占据铝原子的位置．钛铁矿型晶体在天然矿物中的代表是钛铁矿，它属于三方晶系，若以六方坐标划分晶胞，晶胞常数 $a_0 = 5.088$ Å，$c_0 = 14.073$ Å，$Z = 6$，空间群为 C_{3i}^2-$R\bar{3}$．在人工晶体中，铌酸锂($LiNbO_3$)与钽酸锂($LiTaO_3$)晶体类似于钛铁矿型结构．

铌酸锂($LiNbO_3$)晶体．铌酸锂 ($LiNbO_3$) 晶体的熔点为 1253℃，密度为 4.640 克/厘米³ (24℃)，在室温下，属于三方晶系，空间群为 C_{3v}^6-$R3c$，晶胞常数 $a_0 = 5.4944$ Å，$\alpha = 55°52'$，晶胞中化学式数 $Z = 2$．晶胞如用六方坐标系表示时，则晶胞常数 $a_0 = 5.1483$ Å，$c_0 = 13.863$ Å，$Z = 6$．若用平面投影图来表示时，则三方 R 晶胞与六方晶胞的关系如图 5.27 所示。

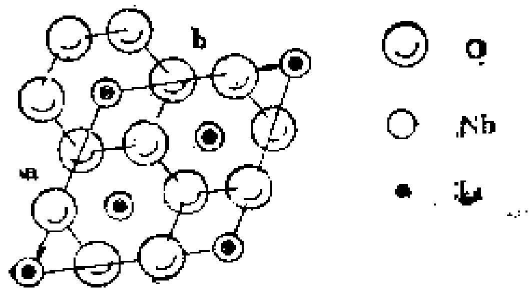


图 5.27　$LiNbO_3$ 晶胞中原子位置投影图（沿六方晶胞 c 轴俯视）．

图 5.27 的上方为三方 R 晶胞，下方为六方晶胞．氧原子是分属于两层氧原子平面的，Li 与 Nb 原子投影重合．

从圆球的紧密堆积的角度来看，可以把 $LiNbO_3$ 晶体结构看作是由氧原子构成的近似六方最紧密堆积，堆积形成的歪斜八面体空隙的中心均在 c_3 对称轴上，换言之，两个歪斜八面体相接的

共面是垂直于 c_3 轴，而 Li 和 Nb 原子填充在此八面体空隙中，理想的八面体在 (0001) 平面上的配置，如图 5.28 所示。

沿 c 轴的氧八面体空间排列方式如图 5.29 所示。

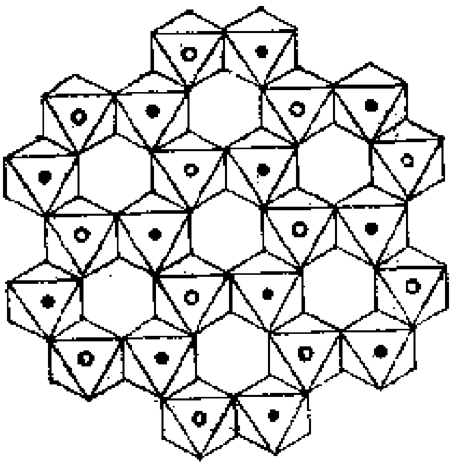


图 5.28 铌酸锂晶体结构的两种八面体 (LiO_6, NbO_6) 在 (0001) 平面上的投影配置.

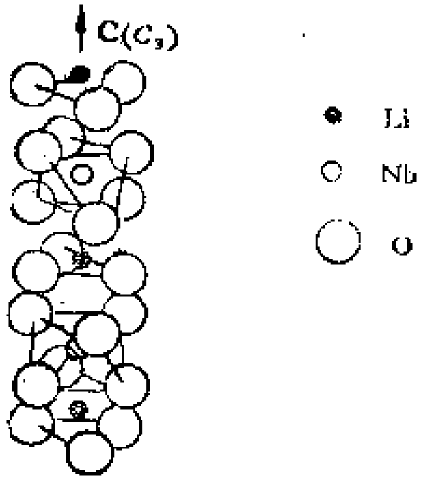


图 5.29 沿 c 轴的氧八面体空间排列方式.

氧八面体空隙位置的 $\frac{1}{3}$ 为 Nb 原子占据，$\frac{1}{3}$ 的位置为 Li 原子占据，还有 $\frac{1}{3}$ 的位置是空位。如果按理想的六方最紧密堆积，上述八面体应为正八面体。但实际上，所形成的八面体都是畸变的，而且 [LiO_6] 和 [NbO_6] 八面体畸变的程度亦不相同，同时 Li 和 Nb 原子也并不位于畸变八面体的中心位置，而是向上或向下作了些位移，这样，在晶体中就产生了偶极矩，呈现出自发极化，自发极化的方向为 c_3 对称轴方向，亦即金属离子位移方向。

钽酸锂($LiTaO_3$)晶体结构与铌酸锂晶体相似，熔点为1650℃，晶体密度为 7.4564 克/厘米^3，晶胞常数 $a_0 = 5.4740$ Å，$\alpha = 56°10'$，晶胞中化学式数 $Z = 2$。晶胞若用六方坐标系表示，晶胞常数为 $a_0 = 5.154$ Å，$c_0 = 13.784$ Å。空间群：C_{3v}^6-$R3c$，$z = 6$。

铌酸锂与钽酸锂都是铁电体。在相变温度以上时为非铁电相，

晶体对称性均为 D_{3d}^6-$R\bar{3}c$，并存在对称中心．在相变温度以下时为铁电体，晶体的对称性均为 $R3c$，均无对称中心．铌酸锂晶体的相变温度为 1210±10℃．而钽酸锂晶体的相变温度为 665°±5℃．在室温下，铌酸锂和钽酸锂都是优良的压电晶体，并具有良好的非线性光学性质，这两种晶体是目前广泛应用的技术晶体．

在 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 型化合物中，具有钛铁矿型结构的晶体有 A^{2+}: Ni, Mg, Co, Zn, Fe, Mn, Cd； B^{4+}: Ge, Mn, Ti, Sn 等氧化物．

与铌酸锂与钽酸锂晶体类似结构的尚有：$LiUO_3$, $CuTaO_3$, $NiVO_3$, $CuNbO_3$, $CoVO_3$, $CuVO_3I$, $MnVO_3$, $Fe_{0.9}Ti_{1.1}O_3$ 等晶体．

(iii) 方解石 ($CaCO_3$) 型结构．方解石 ($CaCO_3$) 属于三方晶系，空间群为 D_{3d}^6-$R\bar{3}c$，晶胞常数 $a_0=6.361$ Å, $\alpha=46°7'$，晶胞中含有两个化学式 $CaCO_3$，$Z=2$．方解石的结构模型如图 5.30 所示．

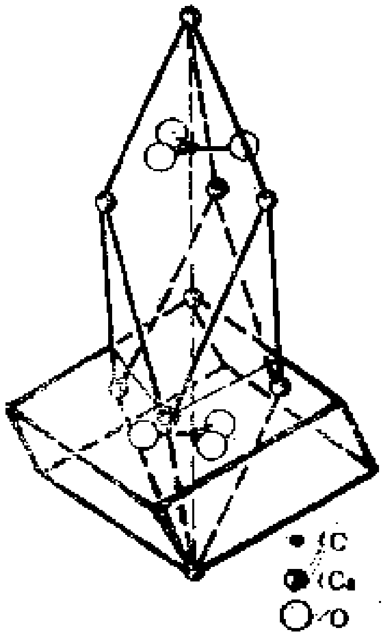


图 5.30 方解石 ($CaCO_3$) 晶体结构模型．

这种结构可视为一沿体对角线方向压缩了的 NaCl 型结构，Ca^{2+} 代替了 Na^+ 的位置，CO_3^{2-} 代替 Cl^- 的位置，因此，每一个 Ca^{2+} 被 6 个 CO_3^{2-} 所包围，在 CO_3^{2-} 中 O^{2-} 排列成三角形，而较小的 C^{4+} 位于此三角形中心的空隙中，各个 CO_3^{2-} 的三角形平面垂直于 c_3 对称轴．在 $CaCO_3$ 晶体结构中，Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 之间为离子键，而在络合离子 CO_3^{2-} 内部 C^{4+} 与 O^{2-} 之间形成共价键．方解石晶体又称为冰洲石，由于它具有大的双折射率，可用于制作各种偏光器件和尼科耳棱镜等，在光学工业上有重要的用途．

一系列碳酸盐(如 Mg, Fe, Co, Zn, Mn, Cd, Sr, Ba 等为 A 离子)、硝酸盐(如 Li, Na, K, Rb 等为 A 离子)以及硼酸盐(如 Sc, Ln, Y 等为 A 离子)等均具有方解石型结构，其中硝酸钠 ($NaNO_3$)

晶体具有大的双折射率，其用途与方解石相同，并能用人工方法生长出较大的光学均匀性好的单晶体.

方解石（$CaCO_3$）晶体的变体为文石（霰石），文石的晶体结构的堆积方式和方解石不同. Ca^{2+} 成六方最紧密堆积，而 CO_3^{2-} 位于八面体空隙中，但 CO_3^{2-} 不在空隙的中心，而是在沿 c 轴 $\frac{1}{3}$ 或 $\frac{2}{3}$ 的高处，每 Ca^{2+} 有 9 个最近邻的 O^{2-}，而 O^{2-} 位于三个 Ca^{2+} 之间，其结构模型如图 5.31 所示.

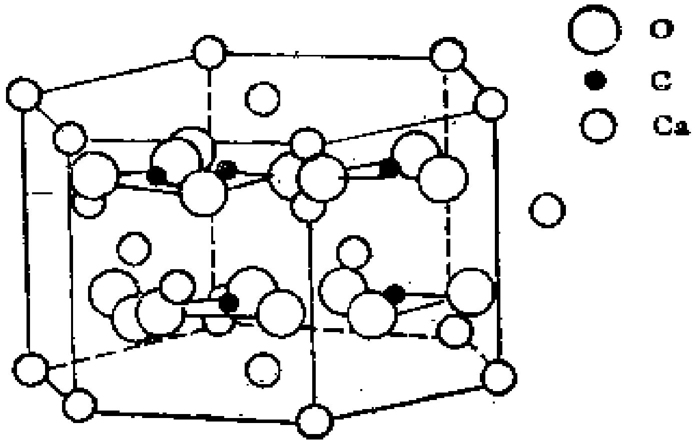


图 5.31 文石晶体结构模型.

文石属于斜方晶系，空间群为 D_{2h}^{16}-$Pnma$，晶胞常数为 $a_0 = 4.959$ Å，$b_0 = 7.968$ Å，$c_0 = 5.741$ Å，$Z = 4$.

属于文石型结构的化合物有：$LaBO_3$，$CeBO_3$，$PrBO_3$，$NdBO_3$，$PmBO_3$，$EuBO_3$，$AmBO_3$，$SmBO_3$；$BaCO_3$ $PbCO_3$，$SrCO_3$，$CaCO_3$，$SmCO_3$，$EuCO_3$，$YbCO_3$；KNO_3 等化合物晶体.

(iv) α 碘酸锂（α-$LiIO_3$）的晶体结构. 在常温常压下，碘酸锂（$LiIO_3$）晶体存在着两种变体，一种变体是 α-$LiIO_3$，空间群为 C_6^6-$P6_3$，晶胞常数为 $a_0 = 5.482$ Å，$c_0 = 5.171$ Å，属于无对称中心的极性晶体. 另一种变体是 β-$LiIO_3$，空间群为 C_{4h}^4-$P4_2/n$，晶胞常数为 $a_0 = 9.733$ Å，$c_0 = 6.157$ Å，属于有对称中心的晶类. 因此，这两种变体的物理性能不同.

优质的 α 碘酸锂单晶是一种良好的压电、电光及非线性光学

晶体。

α-$LiIO_3$ 晶体有两种绝对构型，其旋光性为左旋者，称为 L 型；若旋光性为右旋者，则为 D 型。不论是哪一种绝对构型，其结构对 c 轴的两个方向都是不对称的。因此，晶体具有显著的电极性。这两种绝对构型属于同一空间群 C_6^6-$P6_3$，晶胞中有两个化学式 $LiIO_3$。两种绝对构型在 XY 平面上的投影，如图 5.32 所示。

在图 5.32 中，标出了各个原子在 c_6 轴方向的坐标位置，并以

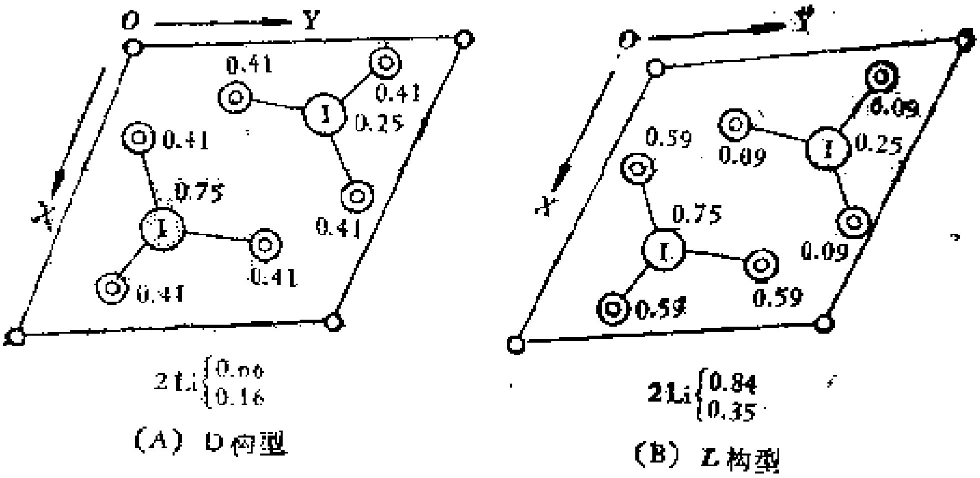


图 5.32 α-$LiIO_3$ 晶体两种绝对构型在 XY 平面上的投影图。

c 轴为单位，在这种结构中，Li^+ 和 IO_3^- 间的结合力为离子键，IO_3^- 络合离子呈三角锥形。在 IO_3^- 中的 I 原子与氧原子的结合为共价键，不存在内电场。IO_3^- 基团中的共价键对晶体的电光和非线性光学效应起着主要的作用，这一点与钙钛矿型晶体有本质的区别。在钙钛矿型晶体中，由于氧八面体接近中心对称，而是各个共价键相互抵消的因素，而在 IO_3^- 中已不存在，同时，I—O 键基本上是共价键，离子键的成分只占很少的部分。另外在 IO_3^- 中碘原子的未共享电子对对电光和非线性光学效应有特别重要的作用。在碘酸盐晶体中，正离子的作用主要是通过线性极化率对电光和倍频系数作出贡献的。

(2) ABX_4 型化合物　BX_4 型络合离子的空间构型有四面体和变形四面体等。

表 5.5　一些比较重要的 ABX_4 型的晶体结构型

结构型	化学式	结构特性
重晶石	$BaSO_4$	孤岛状的 SO_4 四面体
白钨矿	$CaWO_4$	孤岛状的 WO_4 四面体
锆石	$ZrSiO_4$	孤岛状的 SiO_4 四面体
有序的 SiO_2	$AlPO_4$	三维相联的 AlO_4 和 PO_4 的四面体
金红石（归化为二元化合物的多元化合物）	$Cr_{0.5}Nb_{0.5}O_2$	CrO_6 与 NbO_6 无序混合，以共棱相联的八面体
萤石（归化为二元化合物的多元化合物）	$(Nd_{0.5}U_{0.5})O_2$	无序的 NdO_8 和 UO_8 的立方体

ABX_4 型较重要的晶体结构型，见表 5.5。

在 ABX_4 型化合物中，较重要结构型的结构区域如图 5.33 所示。

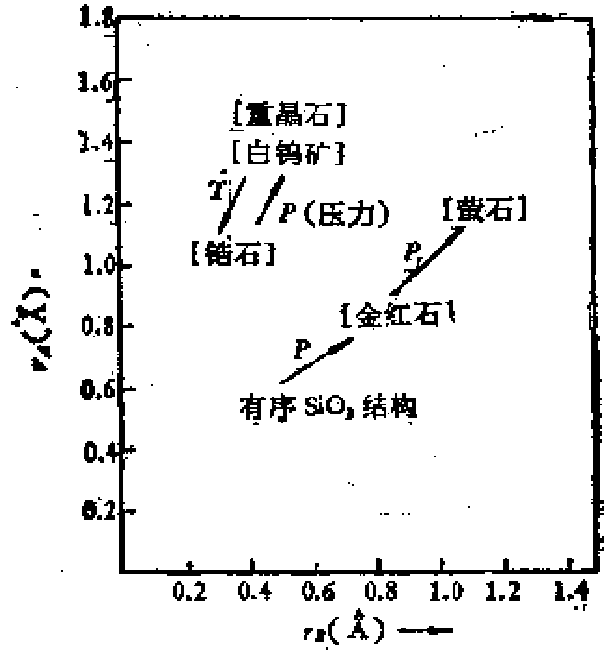


图 5.33　ABX_4 型化合物的结构型区域示意图.

(i) 锆石型结构.　锆石 ($ZrSiO_4$) 属于正方晶系，空间群为 D_{4h}^{19}-$I4_1/amd$，晶胞常数 $a_0 = 6.607$ Å，$c_0 = 5.982$ Å，Z 为 4 个 $ZrSiO_4$ 分子.　在 Zr—O 间的距离，其中 4 个为 2.131 Å，另外 4 个为 2.268 Å，SiO_4 为变形的四面体.

表 5.6 一些主要的锆石型结构的化合物

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数	
		a_0(Å)	c_0(Å)
2—6	$CaCrO_4$	7.242	6.290
3—5	YVO_4	7.123	6.292
4—4	$HfSiO_4$	6.573	5.964
5—3	$TaBO_4$	6.213	5.486
2,4—5	$(Sr_{0.5},Th_{0.5})VO_4$	7.399	6.545
2—2	$CaBeF_4$	6.90	6.07
4—4(水合)	$ThSiO_4 \cdot xH_2O$	7.668	6.260
3—5	$YbPO_4 \cdot xH_2O$	6.84	5.99

锆石型结构的主要化合物见表 5.6。

(ii) 白钨矿的结构模型见图 5.34。白钨矿 ($CaWO_4$) 中的 WO_4^{2-} 的空间构型为正方四面体形，每个 Ca^{2+} 周围有 8 个氧 ($C \cdot N = 8$)，属正方晶系，晶胞常数为：$a_0 = 5.243$ Å，$c_0 = 11.376$ Å，空间群为 C_{4h}^6-$I4_1/a$，每个晶胞中包含 4 个 $CaWO_4$ 分子，$Z = 4$。

白钨矿晶体是一种激光基质晶体，人工单晶多用提拉法生长。在这种晶体中掺入 Nd^{3+}，即变为激光工作物质。掺 Nd^{3+} 的浓

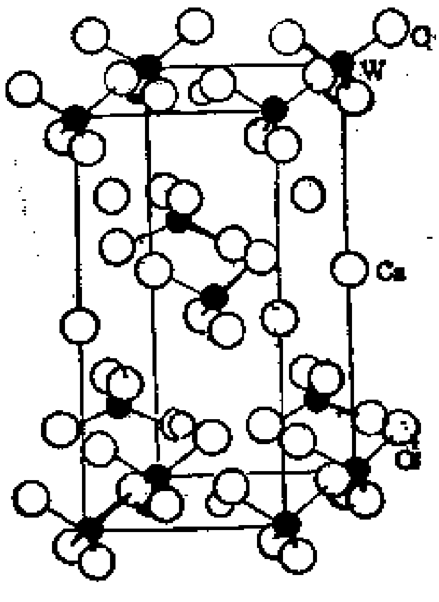


图 5.34 白钨矿的结构模型。

度一般控制在 1—1.5%（重量%）之间。 Nd^{3+} 可部分地取代 $CaWO_4$ 晶体中的 Ca^{2+} 的位置。 由于 Nd^{3+} 半径（1.15 Å）比 Ca^{2+} 的半径（1.06 Å）大，而且电价也不相同，因此，在掺 Nd^{3+} 的同时，掺入相同原子数目的 Na^+（半径为 0.97 Å），以求得以 Nd^{3+} + Na^+ 共同取代 Ca^{2+}，在晶体中生成 $NdNa(WO_4)_2$。实验表明，掺入 Na^+ 作为补偿离子，容易得到优质的 Nd^{3+}-$CaWO_4$ 激光晶体。

具有白钨矿（$CaWO_4$）型结构的主要化合物，见表 5.7.

表5.7　一些具有白钨矿（$CaWO_4$）型结构的主要化合物

正离子电荷的组合	例　子	晶胞常数	
		a_0(Å)	c_0(Å)
1—7	$KRuO_4$	5.609	12.991
2—6	$CaWO_4$	5.243	11.376
3—5	$YbAsO_4$	4.94	11.17
4—4	$CeGeO_4$	5.095	11.167
2,4—5	$(Pb_{0.5}Th_{0.5})VO_4$	—	—
1,3—6	$(Na_{0.5}Dy_{0.5})TeO_4$	5.251	11.595
3—4,6	$Y(Si_{0.5}W_{0.5})O_4$	5.00	11.09
1—6	$KCrO_3F$	5.46	12.89
1—8	$KOsO_3N$	5.706	13.094
2—2	$CaZnF_4$	5.323	11.012
3—1	$YLiF_4$	5.175	10.74
1—3	$NaAlH_4$	5.024	11.353

(iii) 重晶石（$BaSO_4$）型结构。重晶石属于斜方晶系，晶胞常数 $a_0 = 8.884$ Å，$b_0 = 5.458$ Å，$c_0 = 7.154$ Å，晶胞中 $BaSO_4$ 化学式数目为4，$Z = 4$，空间群为 D_{2h}^{16}-$Pnma$， SO_4^{2-} 为孤立四面体，每个 Ba 原子为 12 个氧原子（$C.N = 12$）所包围。

具有重晶石（$BaSO_4$）型结构的化合物晶体，见表 5.8.

(iv) 具有有序的 SiO_2 型结构的 ABX_4 型化合物。 属于这种类型结构的化合物有：$AlPO_4$，$AlAsO_4$，$GaPO_4$，$BAsO_4$ 等化合物晶体。

表 5.8　一些具有重晶石（$BaSO_4$）型结构的化合物晶体

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数			其它例子
		a_0(Å)	b_0(Å)	c_0(Å)	
1—7	$KBrO_4$	8.930	5.921	7.488	$AClO_4$(A = K, Rb, Cs, Tl, NH_4, H_3O, …) $AMnO_4$(A = K, Rb, Cs, NH_4) NH_4BrO_4
2—6	$BaCrO_4$	9.103	5.526	7.337	$ACrO_4$(A = Ba, Sr, Pb, Sm, Eu, Sn) $PbCrO_4$, $PbSeO_4$, $BaSeO_4$, $BaMnO_4$, $BaFeO_4$
1—6	KSO_3F	8.62	5.89	7.35	NH_4CrO_3F, KSO_3F, NH_4SO_3F, $RbSO_3F$
2—5	$BaPO_3F$	8.68	5.63	7.28	
1—5	KPO_2F_2	8.039	6.205	7.635	APO_2F_2(A = K, Rb, Cs, NH_4)
2—3	$BaBOF_3$	8.78	5.41	7.16	
2—2	$PbBeF_4$	8.435	5.341	6.875	$BaBeF_4$
1—3	KBF_4	8.659	5.480	7.030	ABF_4(A = K, Rb, Cs, Tl)
1—3	NH_4AlCl_4	11.005	7.065	9.26	

磷酸铝晶体结构属于三方晶系，空间群为 $P3_121$ 或 $P3_221$。

$AlPO_4$ 晶体是新近发现的优良压电晶体，它的压电系数和机电耦合系数比目前广泛应用的 α 石英晶体的都大，其热稳定性也远远高于铌酸锂（$LiNbO_3$）和钽酸锂（$LiTaO_3$）。作为声表面波器件材料，它是一种比较理想的有应用前景的晶体。

(v) 可归化为金红石（TiO_2）型结构的 ABX_4 型化合物。金红石结构模型见图 5.15。其结构可视为氧原子作畸变的六方最紧密堆积，而八面体空隙的 $\frac{1}{2}$ 为钛原子所占据，TiO_6 八面体之间以共棱相连的，4 个 Ti—O 为 1.944 Å，2个 Ti—O 为 1.988 Å，延伸到 c 方向，相邻串联共顶点，使其形成一个紧密三维网络。

两种正离子电荷组合为 3—5 ABX_4 化合物，有的属于金红石型结构。这两种具有不同电荷的正离子，随机地分布在八面体空隙中 Ti 原子的位置。

表 5.9 一些 ABO_4 型锑酸盐、铌酸盐和钽酸盐的金红石型结构

B / A	Sb		Nb		Ta	
	a_0(Å)	c_0(Å)	a_0(Å)	c_0(Å)	a_0(Å)	c_0(Å)
In	4.74	3.215	黑钨矿		黑钨矿	
Sc	4.705	3.17	黑钨矿		黑钨矿	
Rh	4.601	3.100	4.700	3.019	4.696	3.028
Ti	—	—	4.712	2.996	4.689	3.070
V	4.58	3.06	4.681	3.033	4.676	3.043
Cr	4.577	3.042	4.646	3.011	4.641	3.018
Fe	4.623	3.011	4.690	3.056	4.683	3.051
Ga	4.59	3.03	$[AlNbO_4]_{tr}$		4.568	2.964

一些 ABO_4 型锑酸盐、铌酸盐和钽酸盐属于金红石型结构，见表 5.9。

另外，还有一些钒酸盐化合物亦属于金红石型结构。如：$RhVO_4$，$CrVO_4$ 等化合物。

(vi) 属于萤石 (CaF_2) 型结构的 ABX_4 型化合物，见表 5.10。

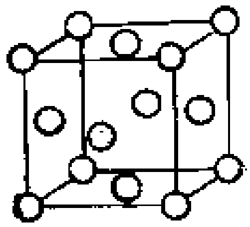
当 ABX_4 型化合物归化为萤石 (CaF_2) 型结构时，A，B 正离子可以作无序排列，以保持 CaF_2 型结构中相应原子的分布。如在

表 5.10 萤石 (CaF_2) 型结构的 ABX_4 型化合物

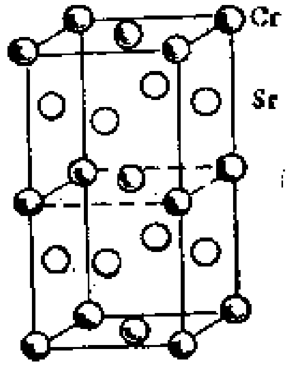
正离子电荷组合	化合物	晶胞常数 a_0(Å)	其它例子
2—6	$PbUO_4$	5.600 空间群为 O_h^5-$Fm3m$	
3—5	$LaPaO_4$	5.525	$APaO_4$(A = Pr→Lu, Y, Sc, In, Pu, Am, Cm) $LnUO_4$(Ln = Nd→Lu, Y, Sc, Bi) $LaUO_{4+x}$, $LnNpO_4$(Ln = La, Pr→Lu, Y)
4—4	$CePaO_4$	5.455	$CeNpO_4$, $UZrO_4$
1—3	$NaTlF_4$	5.447	$NaLnF_4$(Ln = Tb→Lu) $KLaF_4$, $KCeF_4$
2—2	$SrCaF_4$	5.62	$BaSrF_4$
2—3	$BaCeOF_3$	6.12	

高温型 $NaYF_4$ 等晶体中，Na^+，Y^{3+} 正离子由于无序排列，而保持 CaF_2 型结构中 Ca 原子的分布。同时，A、B 正离子也可以作有序排列，其晶胞参数相当于在一个方向上比立方 CaF_2 晶胞增大一倍时的晶胞参数。图 5.35 示出 CaF_2 和 $SrCrF_4$ 晶胞中正离子的排列方式，但没有示出负离子的位置。

(3) A_2BX_4（或 AB_2X_4）型化合物　主要 A_2BX_4 型化合物的结构型见表 5.11。



(A) CaF_2



(B) SrCrF

图 5.35　CaF_2 和 $SrCrF_4$ 晶胞中正离子的排列方式.

表 5.11　主要 A_2BX_4 型化合物的结构型

结构型	结构特性	同型结构
β-K_2SO_4	孤岛状的 SO_4^{2-} 四面体	硫代钼酸盐，硫代钨酸盐，硫代铬酸盐等
K_2NiF_4	包含层状钙钛矿型结构	A_2BF_4 中，A = 大的正离子；B = 中间大小的正离子
橄榄石 (Mg_2SiO_4)	六方最紧密堆积负离子层	A_2BX_4 中，A = Si，Ge；X = O，S，Se；B = 中间大小正离子
尖晶石 ($MgAl_2O_4$)	立方最紧密堆积负离子层	A_2BO_4 中，A，B = 中间大小正离子
$CaFe_2O_4$	充满 Ca^{2+} 离子管道的八面体网络	在 A_2CaO_4 中，A = 适中大小的正离子，Ln_2BX_4(B = Sr，Ba；x = O，S，Se；Ln = 镧系元素离子)
硅铍石 (Be_2SiO_4)	具有连续圆筒状管道的四面体网络	A_2BO_4 中 A = Be，Zn；B = Si，Ge

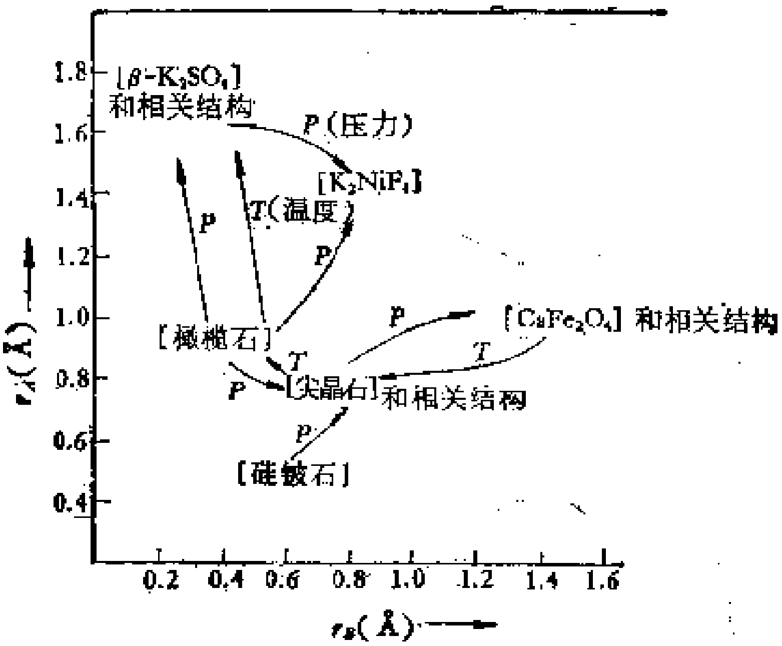


图 5.36 A_2BX_4 型晶体结构型分布区域示意图.

主要 A_2BX_4 型晶体结构分布区域图如图 5.36 所示.

(i) β-K_2SO_4 晶体结构. β-K_2SO_4 晶体属于斜方晶系，晶胞常数为 $a_0 = 7.483$ Å, $b_0 = 10.072$ Å, $c_0 = 5.772$ Å, 晶胞中包含的分子数目为4, 即 $Z = 4$, 空间群为 D_{2h}^{16}-$Pnam$. 孤岛状 SO_4^{2-} 与 K^+ 相关联,存有两套 K^+, 其中之一配位 10 个氧原子,而另一套则配位 9 个氧原子.

β-K_2SO_4 型结构是在 A_2BX_4 型化合物中最常遇到的一种.

属于 β-K_2SO_4 型结构的化合物有: $A^{1+}B^{6+}O_4$, $A_2^{2+}B^{4+}O_4$, $A^{1+}A^{2+}B^{5+}O_4$, $A^{1+}A^{3+}B^{4+}O_4$ 型等晶体.

(ii) K_2NiF_4 晶体结构. K_2NiF_4 晶体属于正方晶系，空间群为 D_{4h}^{17}-$I4/mmm$,晶胞常数为 $a_0 = 4.006$ Å, $c_0 = 13.076$ Å, $Z = 2$.

NiF_6 八面体彼此以顶点相联，形成二维钙钛矿型排列，这些钙钛矿层在 c 方向上为 KF 层隔开, K^+ 离子的配位数为 9. 在晶体学上有两套不同的 F 原子的排列，其中一套为键合 1 个 Ni 原子与 5 个 K 原子，而另一套为键合 2 个 Ni 原子和 4 个 K 原子.

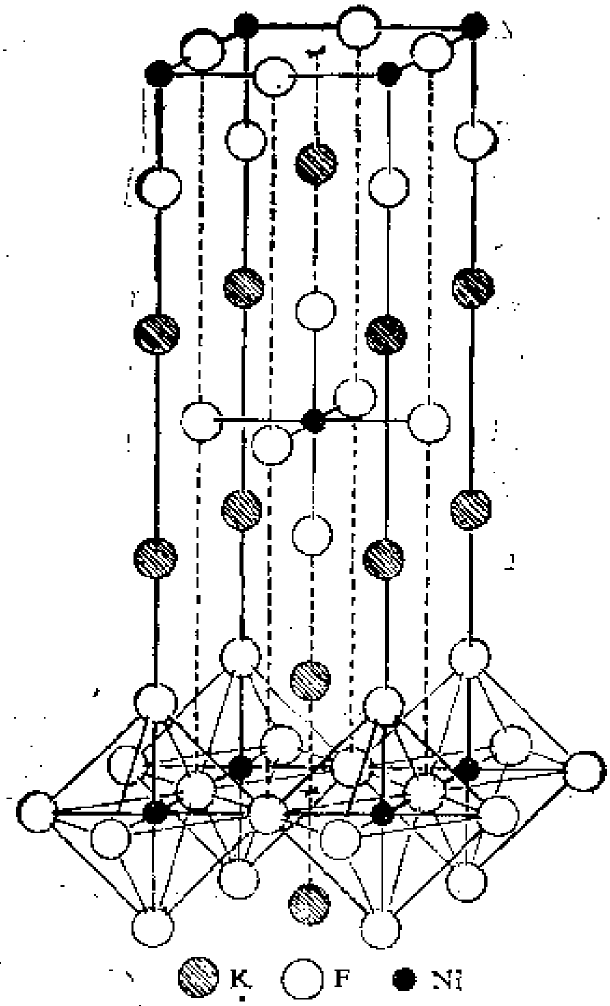


图 5.37 K_2NiF_4 晶体结构模型.

K_2NiF_4 晶体结构模型如图 5.37 所示。

K_2NiF_4 型结构是在 A_2BO_4 型化合物中较普遍存在的一种，其中包括有：$A_2^{1+}B^{6+}O_4$，$A_2^{2+}B^{4+}O_4$，$A_2^{3+}B^{2+}O_4$，$A^{2+}A^{3+}B^{3+}O_4$，$A_2^{3+}B_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{3+}O_4$ 以及一些氟化物、氯化物和过氟化物等.

(iii) 橄榄石结构. 橄榄石 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 属于斜方晶系，空间群为 D_{2h}^{16}-$Pbnm$. 它的组成主要是由 Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 两种组成所形成的固溶体. 按成分一般可分为如下两种：

(A) 铁橄榄石 (Fe_2SiO_4)，晶胞常数为 $a_0 = 4.820$ Å，$b_0 = 10.485$ Å，$c_0 = 6.093$ Å，$Z = 4$.

(B) 镁橄榄石 (Mg_2SiO_4)，晶胞常数为 $a_0 = 4.756$ Å，$b_0 = 10.195$ Å，$c_0 = 5.891$ Å，这与铁橄榄石稍有差别.

镁橄榄石的结构模型如图 5.38 所示.

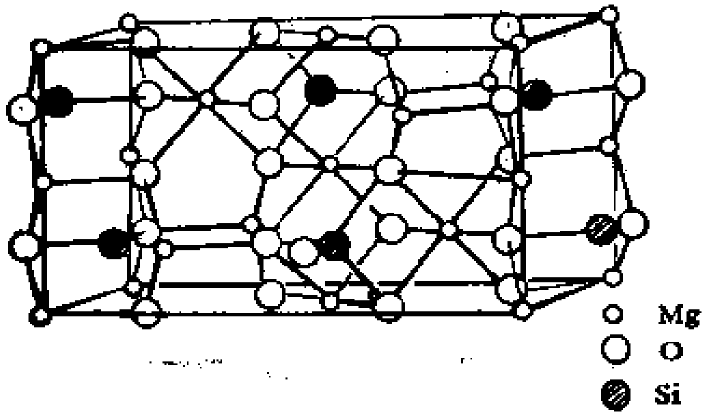


图 5.38 镁橄榄石的结构模型.

在橄榄石结构中，孤岛状的 SiO_4 四面体，由金属正离子 Mg^{2+}，Fe^{2+} 等连接起来. 氧离子近似成六方最紧密堆积，八面体空隙被二价正离子所占据.

橄榄石型结构的 A_2BX_4 型化合物有：$A_2^{2+}B^{4+}O_4$，$A_2^{3+}B^{2+}O_4$，$A^{2+}A^{3+}B^{3+}O_4$，$A^{1+}A^{2+}B^{5+}O_4$，$A^{1+}A^{3+}B^{4+}O_4$（其中 A = Mg, Fe, Mn, Co, Zn, Ca 和 Pb，除 Ca 之外都可以以类质同象方式代替）以及少数的氟化物、硫化物和硒化物等.

(iv) 尖晶石结构. 尖晶石($MgAl_2O_4$)属 RO-R_2O_3 类型复氧化物，常以类质同象形式出现，能相互代替的三价元素有 Fe^{3+}，Al^{3+}，

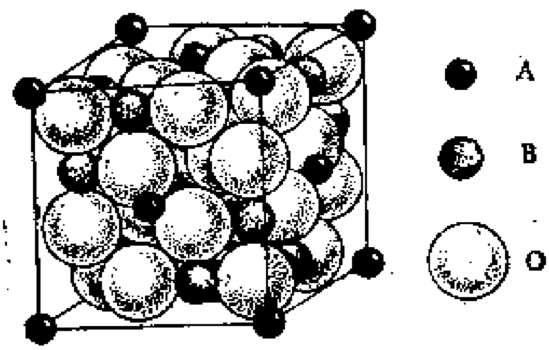


图 5.39 尖晶石的紧密堆积.

Cr^{3+} 和 Mn^{3+}；两价元素有 Mg^{2+}，Fe^{2+}，Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 等。该晶体属立方晶系，空间群为 O_h^7-$Fd3m$，晶胞常数为 $a_0 = 8.083$ Å，$Z = 8$。

在尖晶石晶体结构中，氧离子形成立方最紧密堆积，Mg 原子占据 $\frac{1}{8}$ 的四面体空隙，Al 原子占据其 $\frac{1}{2}$ 的八面体空隙，其紧密堆积方式，如图 5.39 所示。

尖晶石结构中各离子的相对位置如图 5.40 所示。Mg 原子的

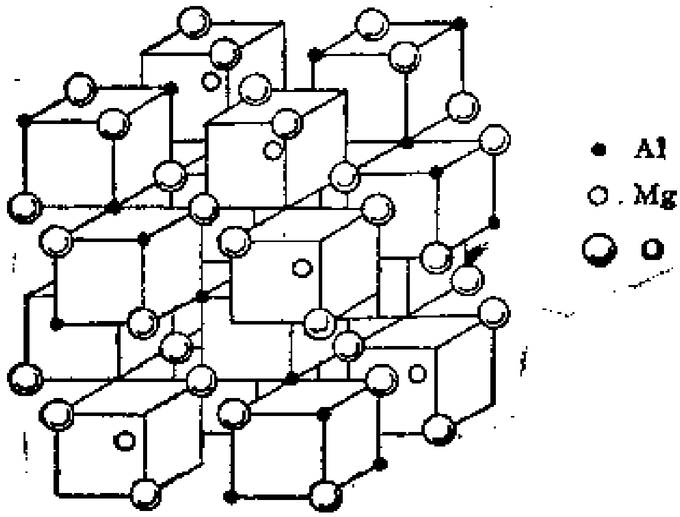


图 5.40 尖晶石结构中各离子的相对位置示意图.

配位数为4，Al 原子的配位数为 6。尖晶石的莫氏硬度为 8，熔点为 2150℃. 尖晶石型结构的对称性低于立方最紧密堆积（O_h^5-$Fm3m$），原因是负离子作球体最紧密堆积时所形成的空隙，仅被少数正离子填充，因而使其对称性降低.

具有尖晶石型结构的主要氧化物，见表 5.12。

具有尖晶石型结构的主要非氧化物，见表 5.13.

在天然矿物中主要有以下几种尖晶石型矿物：锌尖晶石（$ZnAl_2O_4$），铁尖晶石（$FeAl_2O_4$）、锰尖晶石（$MnAl_2O_4$）和镁铁尖晶石 [$Fe^{3+}(MgFe^{3+})O_4$] 等.

尖晶石型结构的铁氧体，具有广泛的用途，可用于电子计算机技术、电子仪表、电视接收机、电话通信设备和微波技术等方

表 5.12　具有尖晶石型结构的主要氧化物

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数 a_0(Å)	其它例子
1—6	Ag_2MoO_4	9.313	Na_2MoO_4, Na_2WO_4, Li_2MoO_4
2—4	Zn_2SnO_4	8.665	$A_2^{2+} = Ni_2^{2+}$, Mg_2^{2+}, Co_2^{2+} Zn_2^{2+}, Fe_2^{2+}, Mn_2^{2+} $B^{4+} = Si^{4+}$, Ge^{4+}, Mn^{4+}, V^{4+}, Ti^{4+}, Tc^{4+}, Mo^{4+}, Pd^{4+}, Pt^{4+}, Sn^{4+}
2—3	$MgCr_2O_4$	8.333	$A_2^{3+} = Al_2^{3+}$, Co_2^{3+}, Cr_2^{3+}, Ga_2^{3+} Fe_2^{3+}, V_2^{3+}, Mn_2^{3+}, Rh_2^{3+} $B^{2+} = Ni^{2+}$, Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}
1—3	$LiAl_5O_8$	7.927	$LiFe_5O_8$, $LiGa_5O_8$, $CuFe_5O_8$, $CuGa_5O_8$
1—4	$Li_4Mn_5O_{12}$	8.19	$Li_4Ti_5O_{12}$
2—5	$Zn_7Sb_2O_{12}$	8.594	$Co_7Sb_2O_{12}$, $Zn_4Co_3-Ta_2O_{12}$
2—6	$Zn_2Co_3TeO_8$	8.548	
1—2—5	$LiMgVO_4$	8.27	$LiNiVO_4$, $LiCoVO_4$, $LiZnVO_4$
1—3—4	$LiCrGeO_4$	8.20	$LiA^{3+}B^{4+}O_4$(A^{3+} = Al, Cr, Mn, Fe, Rh; B^{4+} = Ti, Mn)
1—2—4	$LiCoTi_3O_8$	8.390	α-$Li_2ZnMn_3O_8$

表 5.13　具有尖晶石型结构的主要非氧化物

化合物	晶胞常数 a_0(Å)	其它例子
Li_2NiF_4	8.313	
$Fe_3O_{3.50}F_{0.50}$	8.416	Cu_2FeO_3F, $A_{0.80}Fe_{0.20}O_{3.3}F_{0.7}$　A = Mg, Co, Ni
Al_3O_3N	7.940	
$ZnCr_2S_4$	9.986	CdY_2S_4, $CdEr_2S_4$, $CdHo_2S_4$, $CrGa_2S_4$, $CuTi_2S_4$, CuV_2S_4, $CuHf_2S_4$, $CuZr_2S_4$, $ZnMn_2S_4$, $CoCu_2S_4$, $FeIr_2S_4$, $CoIr_2S_4$, $NiIr_2S_4$, $CuIr_2S_4$
$LiAl_5S_8$	9.996	AB_5S_8(A = Ag, Cu; B = Al, In) $AgInAl_4S_8$, $AgGaCr_4S_8$, $AgAlCr_4S_8$　$CuAlSnS_4$, $CuCrZrS_4$
Y_2MgSe_4	11.57	$A_2 = Al_2$, Cr_2, Rh_2, Sc_2, Lu_2　B = Mg, Zn, Cu, Mn, Cd, Hg, CdY_2S_4, …
$CuCr_2Te_4$	11.051	$ZnMn_2Te_4$
$CuCr_2Se_3Br$	10.416	$CuCr_2Se_3Cl$, $CuCr_2Fe_3I$, $CuIn_2Se_3Br$, $AgIn_2Se_3I$

面。

另外，尖晶石型铁氧体也包括透明的 $LiAl_5O_8$-$LiFe_5O_8$ 固溶体。

(4) 钨青铜型结构(简称TB型结构) 钨青铜型结构的化合物通式为 $A_xB_{10}O_{30}$，A为一、二、三价的正离子，B为 Nb，Ta，Ti，W 等正离子，根据 x 值的不同，钨青铜型化合物的晶体结构也不同，可有单斜、斜方、正方、六方和立方等。现仅对正方钨青铜型结构进行阐述。正方钨青铜化合物结构的共同特征是，在正方原始晶胞中含有10个共角顶的 BO_6 八面体，10个空隙，这种结构在(001)面上的投影图如图5.41所示。

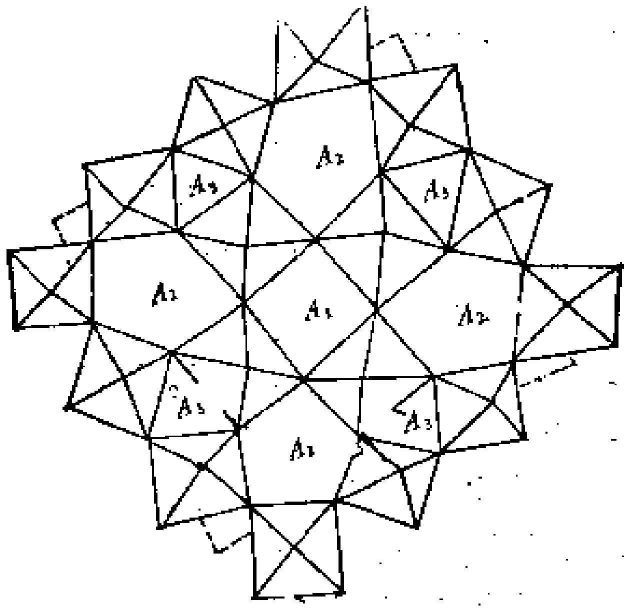


图5.41 正方钨青铜型结构的晶胞在(001)面上的投影。

从投影图上不难看出，BO_6 八面体是共用角顶的，所形成的空隙有三种类型，即三角形 (A_3)，正方形 (A_1)，五边形 (A_2)。

每个 A_2 周围有3个 A_3，而每个 A_3 周围也有3个 A_2，因此 $A_2=A_3$。而每个 A_1 周围有4个 A_2，每个A_2周围有2个 A_1，因此，$A_1=\frac{1}{2}A_2=\frac{1}{2}A_3$。每个 A_2 是由10个 BO_6 八面体构成，而每一个八面体周围又有4个 A_2，因此，八面体数：$A_2=10:4$，或者说，八面体数：$A_2:A_1:A_3=10:4:2:4$。A_2 较大，其配位数

为 9．A_1 较小，配位数为 12．A_3 最小，其配位数为 3．每个晶胞中共有 2 个 A_1、4 个 A_2 和 4 个 A_3，这些空隙均可为正离子 A 所占有，而 A 正离子在其中占有的数目，取决于电价平衡的要求，以及所存在 A 正离子的种类。如果 A_1，A_2 空隙未被正离子 A 填充满，则称这种结构为非充满型 TB 结构．如果 A_1，A_2 空隙均为正离子 A 所填充满，则称为充满型 TB 结构．若 A_1，A_2，A_3 三种空隙均为 A 正离子所充填，则称这种结构为完全充满型 TB 结构．

钨青铜型结构是一种层状结构，氧原子在接近坐标轴 $Z=0$ 和 $Z=\frac{1}{2}$ 处，B 原子处在接近于 $Z=0$ 处，A 原子则处在 $Z=\frac{1}{2}$ 处．晶胞的平均大小约为 $12.5\times12.5\times4.0(\text{Å}^3)$，晶胞常数 c_0 较 a_0 或 b_0 为小。顺电相的正方钨青铜的空间群为 D_{4h}^5-$P4/mbm$，而铁电相的空间群为 C_{4v}^2-$P4bm$。

钨青铜型化合物大致可分为如下三类：

(i) 简单的钨青铜型化合物．$PbNb_2O_6$ 可作为这类钨青铜型化合物的代表，其晶体结构，在顺电相时，空间群为 D_{4h}^5-$P4/mbm$，而在铁电相时，空间群为 C_{2v}^{11}-$Cmm2$。

(ii) 由两个简单化合物组成的钨青铜型固溶体．这类化合物的典型代表为铌酸锶钡 ($Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$)，简称为 SBN，$x=0.25$—0.75，所存在的体系为 $SrNb_2O_6$-$BaNb_2O_6$．在 SBN 晶体结构中，A_1 的位置为 Sr 所占据，A_2的位置为 Ba 和 Sr 所占据，其结构属于充满型 TB 结构，晶胞中含有 5 个 SBN 化学式。晶体的居里温度 T_c 随着 x 值的改变而变化，例如：当 $x=0.25$ 时，$Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ 的居里温度 T_c 为 56 ± 3℃ 但当 $x=0.75$ 时，$Sr_{0.25}Ba_{0.75}Nb_2O_6$ 的居里温度 T_c 便升至 $205°\pm3$℃。

在室温下，各种固溶体的 SBN 晶体均为铁电相，空间群为 C_{4v}^2-$P4bm$．SBN 晶体为优良的压电和热释电晶体，它还具有很好的电光性能．

(iii) 复合钨青铜型结构的化合物．这类钨青铜型化合物一

般通用的化学式为 $A_6B_{10}O_{30}$。 A正离子可以为 K^{1+}，Na^{1+}，Ba^{2+}，Nd^{3+}，La^{3+}…，B正离子可以为 Nb^{5+}，Ni^{2+}，Fe^{3+}，Ti^{4+}，…。

在这类化合物中，比较重要的技术晶体为铌酸钡钠（$NaBa_2Nb_5O_{15}$）晶体，简称 BNN. BNN 晶体存在着两个相变温度，三种结构型.

$$\underset{\text{（正方晶系）}}{\text{I 顺电相}} \xrightarrow{560℃} \underset{\text{（正方晶系）}}{\text{II 铁电相 BNN}} \xrightarrow{300℃} \underset{\text{（斜方晶系）}}{\text{(III) 铁电相 BNN}}.$$

在正方的 BNN 晶体结构中，A_1 的位置均为 Na 原子所填充，A_2 位置为 Ba 原子所填充，因此，它为充满型 TB 结构. 每个晶胞中含有 2 个 $NaBa_2Nb_5O_{15}$ 化学式. 在室温下，BNN 晶体结构为斜方晶系，斜方晶胞中含有 4 个 BNN 化学式.

钨青铜型化合物是一类重要的铁电晶体和非线性光学晶体. BNN 晶体具有优良的非线性光学性质，它是比较理想的倍频晶体之一.

具有充满或完全充满型结构的钨青铜型化合物晶体的抗光伤能力，优于非充满型结构晶体的，这一点对激光调制、倍频晶体来说是十分重要的.

"钨青铜"一词来自于 $NaWO_3$ 晶体，因为该晶体具有较深的颜色和金属光泽，还能耐非含氧酸的腐蚀等，与青铜类似，因而得此名，后来人们就把具有与 $NaWO_3$ 晶体同型结构的一类化合物都统称为钨青铜型化合物.

（5）含有氢键的 KDP 型晶体　磷酸二氢钾（KH_2PO_4）型（简称 KDP 型）晶体是当前十分重要的一类水溶性压电和非线性光学晶体，也是用途最广的一类水溶性晶体. KDP 型结构晶体有十余种，诸如：磷酸二氢铵（$NH_4H_2PO_4$，简称 ADP）、磷酸二氘钾（KD_2PO_4，简称 KD*P）、磷酸二氢铷（RbH_2PO_4）…，砷酸二氢铯（CsH_2AsO_4，简称 CDA），砷酸二氘铯（CsD_2AsO_4，简称 CD*A），… 等晶体，其中以磷酸二氘钾（KD*P）用量为最多，它广泛地用于激光调制与倍频等方面.

KDP 晶体在室温下属于正方晶系，空间群为 D_{2d}^{12}-$I\bar{4}2d$，晶

胞中含有 4 个 KH_2PO_4 分子，KDP 晶的结构模型如图 5.42 所示。

KDP 晶体结构中的氢键连接情况如图 5.43 所示。

KDP 型晶体在居里温度 T_c(123°K) 以下，晶体结构将发生改变，对称性降低，例如：KDP 晶体在 123°K 以下时，晶体将由正方晶系转变为斜方晶系，空间群将由 D_{2d}^{12}-$I\bar{4}2d$ 降低到 C_{2v}^{19}-$Fdd2$。

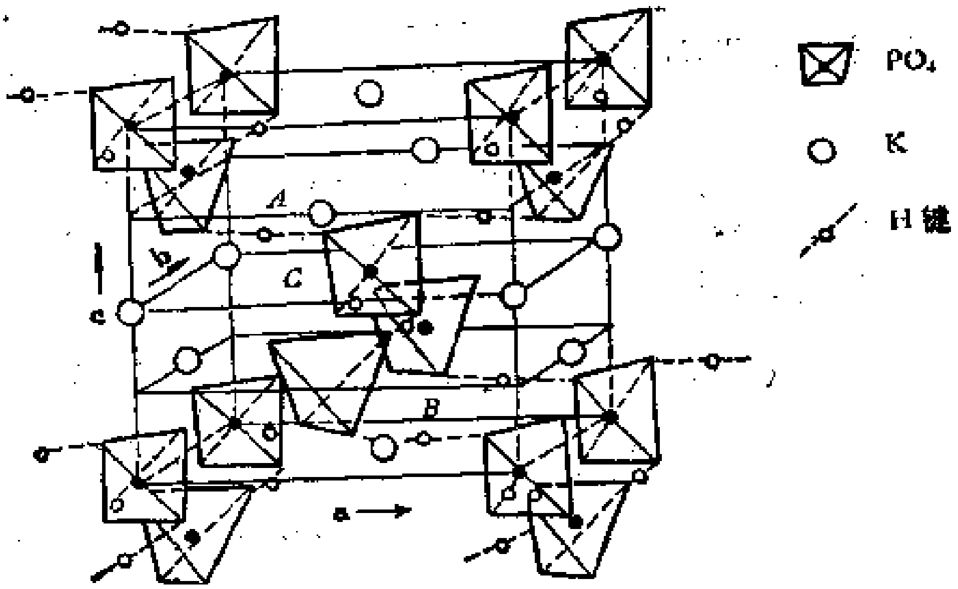


图 5.42 KDP 晶体结构模型.

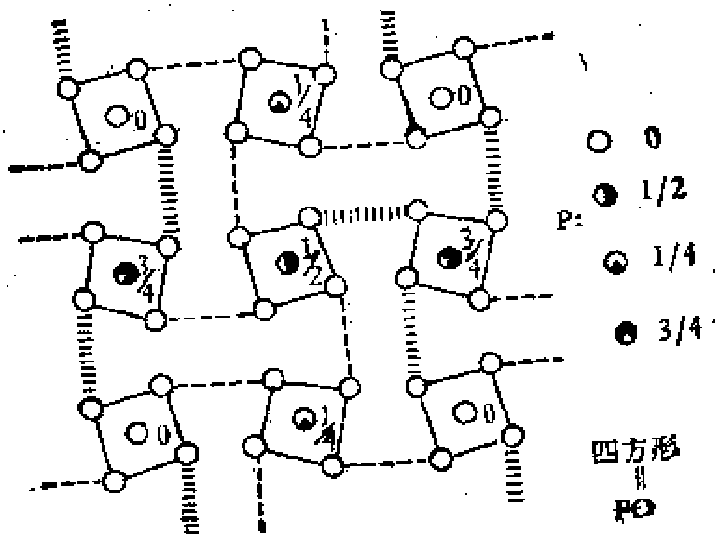


图 5.43 KDP 晶体结构中氢键联结的情况. 氢键将 PO_4 四面体联结成一个骨架型氢键体系.

KDP 型晶体是一类以离子键为主的多键型晶体，在其结构中，磷原子 (P) 和氧原子 (O) 之间存在着强烈的极化作用，磷原子与氧原子以共价键键合成 PO_4^{3-} 离子，每个磷原子被位于近似正四面体的角顶的四个氧原子所包围． 这种近似正四面体形的 PO_4^{3-} 是这样排列的，即 P 和 K 原子沿 c 轴方向以 $\frac{1}{2}c_0$ 的间隔交替地排列，每个 PO_4^{3-} 离子又以氢键与邻近并在 c 轴方向相差 $\frac{c_0}{4}$ 的其它四个 PO_4^{3-} 四面体相联，即每个 PO_4^{3-} 四面体上部两顶角的氧原子与其上方两个相邻四面体下部顶角上的氧原子以氢键联结，该四面体下部顶角上的氧原子又和其下方两个相邻四面体上部顶角上的氧原子以氢键联结． 这样所有的氢键差不多都和 c 轴垂直．在每个氢键中，氢原子并不处在两个氧原子联线的正中间，而是有两个平衡位置，一个位置接近于所考虑的 PO_4^{3-}，另一个位置则离它较远． PO_4^{3-} 四面体不仅彼此被氢键联结成三维骨架型氢键体系，而且也被 K^+ 联系着，每个 K^+ 周围有 8 个相邻的氧原子，这八个相邻的氧原子可分为相互穿插的两个四面体，其中一个比较陡峭的四面体的角顶和位于 K^+ 上方和下方的 PO_4^{3-} 四面体共用氧原子，另一个比较平坦的四面体则和与 K^+ 处在同一 (001) 面内的四面体共角顶． 在 KDP 型晶体结构中，虽然存在着共价键与氢键，但我们仍可把它看作是 $(H_2PO_4)^-$ 与 K^+ 所组成的离子晶体．

在 KDP 晶体中，若将氢用氘置换，则氢键就变成氘键．这时 KDP 晶体也就变成 $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ 晶体，氘对该结构型晶体的物理性质产生显著的影响，如使其居里温度升高、电光系数增大等．

(6) 化学计量激光晶体的结构　化学计量激光晶体是一类新型激光晶体材料，这类新型激光晶体具有如下一系列独特的性质：第一，它是单晶体，在一般工作温度下，它是稳定的，第二，在这类晶体中，稀土离子是晶体本身的一个化学成分，从而使晶体具有很高的激活离子浓度；第三，稀土离子在晶胞中不处在中心对称位

置上，它们相互之间被分隔开，稀土离子之间的连接至少包括负离子-正离子-负离子(磷氧四面体)连接，即稀土离子之间不共有氧离子，因而间距较远，相互作用较弱，不易产生浓度猝灭，稀土离子的浓度高达 $10^{21}cm^{-3}$ 数量级，光增益大；第四，在这类晶体中，一般不含有吸收荧光的其他离子．由于这种材料具有这些特点，因而使之有可能制成高效率、低阈值和高稳定性的微小型激光器，而这种微型激光器将是长距离单模光纤通信的激光光源，这种光源具有很大的发展前途．同时，这类激光晶体材料对于研究固体的发光机理、结构与性能之间的关系、激活离子的光谱特性以及激活离子与晶体场的相互作用等问题，也是十分重要的．至今已研制出这一类型的晶体已有十几种，其主要的化学计量激光晶体的结构列于表 5.14 中．

从表 5.14 中可以看出，在这类激光晶体中，大多数是以 Nd^{3+} 作为激活离子的，而少数为其它种类激活离子．现以五磷酸钕 (NdP_5O_{14}) 晶体为例来阐明其晶体的结构．

五磷酸钕 (NdPP) 晶体属于单斜晶系，晶胞中包含有 4 个 NdP_5O_{14} 分子，晶体密度为 3.408g/cm³．

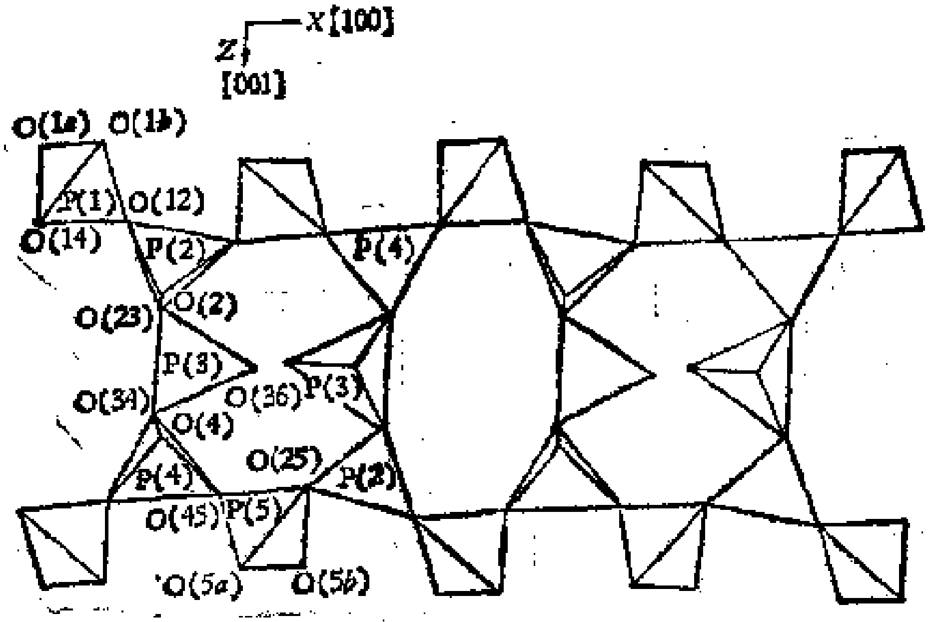


图 5.44 NdPP 晶体中的 $(P_5O_{14}^{3-})_\infty$ 带状结构．

表 5.14 化学计量激光晶体

晶　　体	简　写	空间群	晶胞常数				激活离子最大浓度 ($\times 10^{21}/cm^3$)
			a_0(Å)	b_0(Å)	c_0(Å)	β 轴间角(°)	
NdP_5O_{14}	NdPP	$P2_1/c$	8.75	8.99	13.00	90.5	3.9
$LiNdP_4O_{12}$	LNP	$C2/c$	16.408	7.035	9.729	126.38	4.4
$KNdP_4O_{12}$	KNP	$P2_1$	7.266	8.436	8.007	91.97	4.1
$NaNdP_4O_{12}$	NNP	$P2_1/c$	12.29	13.14	7.22	127°08′	4.2
$NH_4NdP_4O_{12}$		$C2/c$	7.916	12.647	10.672	110.34	
$RbNdP_4O_{12}$		$C2/c$	7.845	12.691	10.688	112.34	
$CsNdP_4O_{12}$		立方晶系	15.10				3.93
$Na_3Nd(PO_4)_2$	SNOP	$Pbc2_1$	15.874	13.952	18.470	90	
$K_3Nd(PO_4)_2$	KNOP	$P2_1/m$	9.532	5.631	7.444	90.95	5.0
$NdAl_3(BO_3)_4$	NAB	单斜晶系					5.4
$NdGa_3(BO_3)_4$	NGB						
$NdNa_5(WO_4)_4$	NST	$I4_1/a$	11.559		11.453		2.6
$CsNdNaCl_6$	CSNC	$Fm3m$	10.889				3.2
$K_5NdLi_2F_{10}$	KNLF	$Pnma$	20.65	7.779	6.902		3.6
$Na_2Nd_2Pb_6(PO_4)_6Cl_2$	CLAP	$P6_3/m$	9.946		7.287		3.4
$K_5Nd(MoO_4)_4$	NKM	$R3m$	5.96		20.49		2.37
PrP_5O_{14}		$R2_1/c$					3.88
$NdTa_7O_{19}$		正方晶系	9.79		12.49		3.10
$Nd_3Na(VO_4)_2$		斜方晶系	5.56	14.2	19.48		2.60
ErP_5O_{14}		$C2/c$	12.3	12.7	10.3		
$Er_3Al_5O_{12}$							13.8
$KEr(WO_4)_2$							6.5
EuP_5O_{14}		$Pnma$					

五磷酸钕 (NdPP) 晶体呈链状结构，其负离子结构基元 $(P_5O_{14}^{3-})_\infty$ 为带状，如图 5.44 所示。

该带状离子 $(P_5O_{14}^{3-})_\infty$ 含有两个平行四面体链，$(PO_2O_{2/2}^-)_\infty$，平行于 $a_0(X)$ 轴，并无限延伸，每隔一个四面体就有一个 PO_2^+ 离子将两个平行四面体链联系起来，整个带的化学式可表示为

$$2(PO_2O_{2/2}^-)_\infty + \frac{\infty}{2}(PO_2^+) = \frac{1}{2}(P_5O_{14}^{3-})_\infty.$$

每个 $(P_5O_{14}^{3-})_\infty$ 带有 8 个四面体或16个 P—O键组成的环，每个环中心为对称中心，$(P_5O_{14}^{3-})$ 带中的磷氧四面体 P(1), P(3), P(5) 中各有两个终止 P—O键，键长为 1.463—1.477 Å，而且各有两个与其它四面体联结的 P—O桥键，键长为 1.606—1.618 Å，而 P(2) 和 P(4) 则各具有一个终止键，键长分别为 1.455 和 1.458 Å，且各有 3 个桥键，键长为 1.550—1.560 Å，这样，在 14 个独立的氧(O)中，有 6 个是两个四面体共有的(在图 5.44 中用两个数字标明的)，而剩下的 8 个 (O) 则与 Nd 配位。Nd 在 NdPP 晶体结构的位置如图 5.45 所示。

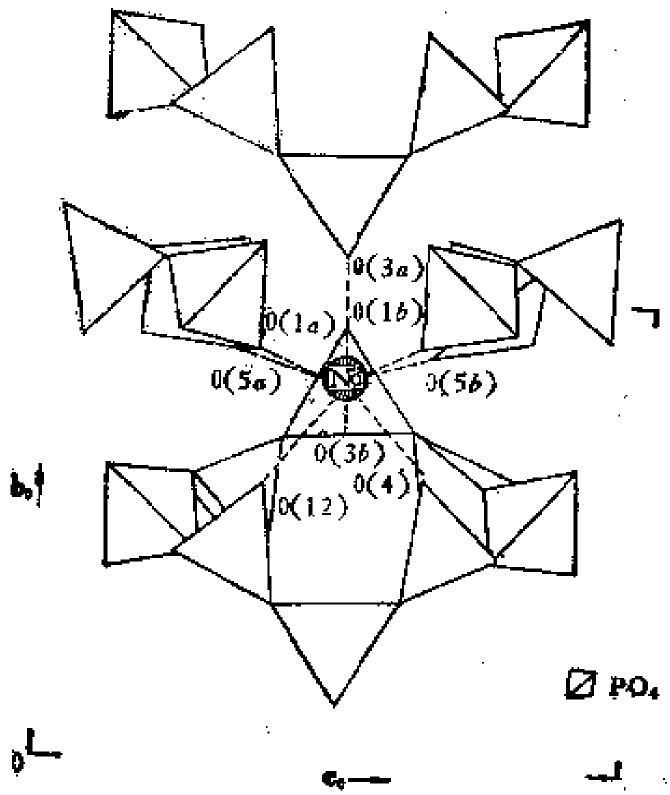


图 5.45 Nd^{3+} 与四个 $(P_5O_{14}^{3-})_\infty$ 相联系的情况(端视)。

事实上，NdPP 晶体结构中的 Nd 是与 4 条 $(P_5O_{14}^{3-})_\infty$ 带连接的，所有的带在晶体中都是平行的，而且均沿 a_0 轴无限延伸，每个 Nd 原子和下方带有 3 个配位与其上方带有一个配位，与其左右两条带各有 2 个配位，因此对中心 Nd 原子共有 8 个 Nd—O

键(在图 5.45 中用虚线表示).

Nd^{3+} 的配位多面体 NdO_8，可以用稍有畸变的反四方柱来描述，如图 5.46 所示. 这种反四方柱具有近似的四方对称.

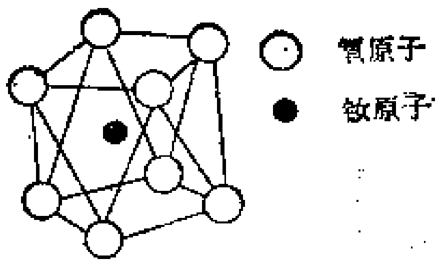


图 5.46 NdO_8 配位多面体示意图.

Nd 原子沿 a_0 轴方向形成曲曲折折的键，Nd—Nd 之间的距离为 5.194 Å 和 5.945 Å，依次交替，这是 NdPP 结构中最短的 Nd—Nd 间距. 距离为 5.194 Å 的 Nd—Nd 之间为 4 个 Nd—O—P—O—Nd 键相联；距离为 5.945 Å 的 Nd—Nd 之间，则为 2 个 Nd—O—P—O—Nd 键相联，还有两个 Nd—O 键终止于 PO_4 四面体，如图 5.47 所示.

尽管 Nd 原子具有这样复杂的键. 但每个 Nd^{3+} 离子却具有完全相同的几何环境. Nd—O—P—O—Nd 键对 NdPP 的激光性能起着重要影响. 由于 Nd 与 Nd 之间存在着 Nd—O—P—O—Nd 键，原子间距较大，而且没有两个 Nd^{3+} 共用一个 O^{2-}，从而减弱

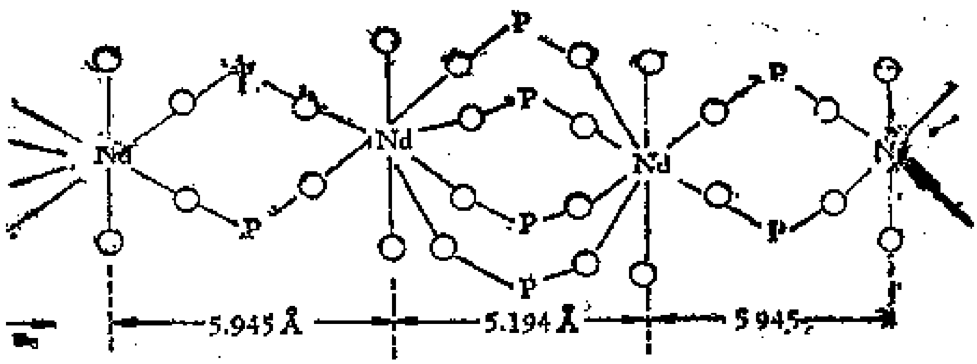


图 5.47 Nd^{3+} 沿 a_0 轴方向所形成的键.

了 Nd^{3+}—Nd^{3+} 对之间的相互作用，因此，虽然在 NdPP 晶体中，Nd^{3+} 的浓度 $\simeq 4\times10^{21}at/cm^3$，而仍不出现荧光猝灭现象，这是五磷酸钕激光晶体材料最显著的优点.

(7) *硅酸盐* 硅酸盐晶体结构中，硅氧四面体 $(SiO_4)^{4-}$ 为其结构基元. 硅氧四面体在晶体结构中可以以孤立的形式存在，也

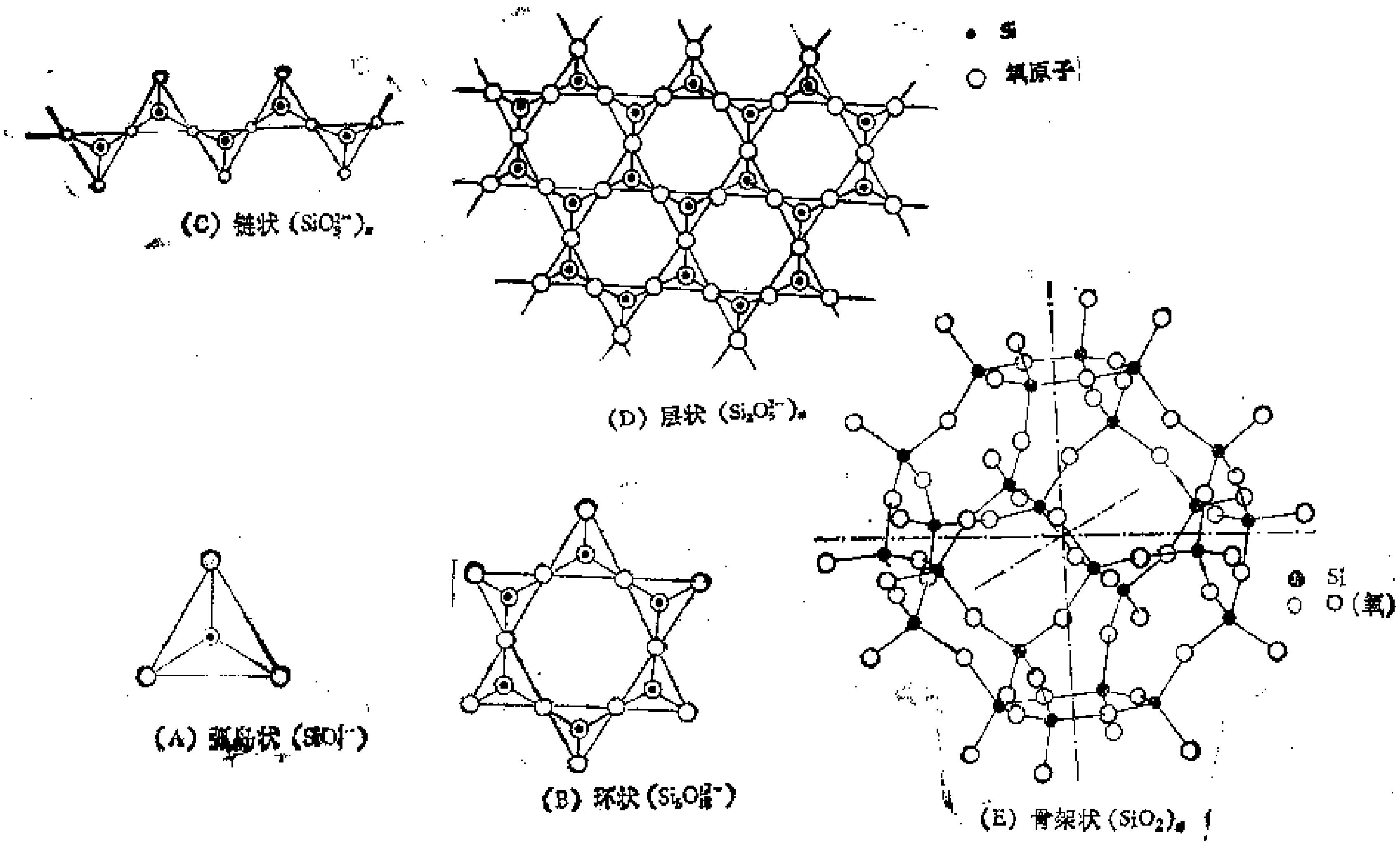


图 5.48 硅氧络合负离子的结构.

可以以其四面体的角顶相互连接的形式存在. 根据硅氧四面体联结方式的不同,可以分为岛状、环状、链状、层状和骨架状等. 硅氧络合负离子结构如图 5.48(A)—(E) 所示.

在硅酸盐晶体结构中,铝往往替代了硅氧四面体中的硅,而形成 AlO_4^{5-}-四面体.

在硅酸盐晶体结构中, 还往往含有一些附加负离子, 诸如: F^-, Cl^-, OH^-, O^{2-} 等离子,其作用用于电荷平衡.

在硅酸盐晶体结构中,还常常含有结晶水分子、济离子等.

构成硅酸盐矿物晶体的主要正离子有

K^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{2+}, ···(配位数多为12);

Zr^{4+}, Na^+, Ca^{2-}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, ···(配位数多为8);

Al^{3+}, Ti^{4+}, Mg^{2+}, Li^+, Sc^{3+}, ···(配位数多为6);

B^{3+}, Be^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, ···(配位数多为4).

硅酸盐晶体种类繁多, 这里仅选择下面几种晶体为代表来加以阐述:

(i) 石榴石型结构. 在矿物学中, 石榴石是指一系列的天然矿物,这些矿物的结晶形态很象石榴子,因此称它们为石榴石,天然石榴石包括一系列成分不同的硅酸盐, 其化学成分可用通式 $M_3^{2+}M_2^{3+}(SiO_4)_3$ 来代表, 其中 M^{2+} 为二价正离子(Mg, Fe, Mn, Ca 等), M^{3+} 是三价的正离子(Al, Fe, Cr 等). 天然石榴石主要有以下6种主要类型: 钙镁石榴石、镁铝石榴石、铁铝石榴石、钙铬石榴石、锰铝石榴石、钙铝石榴石等,其中最为典型、而且研究最多的是钙铝石榴石.

实验证明,在石榴石中, Al, Fe, Ga 可以完全取代石榴石中的硅,钇(Y^{3+})及稀土离子可以取代石榴石中的钙,这样就可获得一系列自然界所没有的人工石榴石晶体, 这类石榴石的通式可用 $A_3B_5O_{12}$ 表示, 其中A代表 Y^{3+}, Lu^{3+} 或其它一些三价稀土离子, B代表 Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+} 等三价离子,其中最重要的是钇铝石榴石 ($Y_3Al_5O_{12}$), 钇铁石榴石 ($Y_3Fe_5O_{12}$) 以及钆镓石榴石 ($Gd_3Ga_5O_{12}$) 等. 钇铝石榴石为目前最重要的激光基质晶体. 钇铁石榴石为重

要的铁磁晶体。钆镓石榴石为磁泡衬底晶体，也是激光基质晶体、磁光与致冷晶体等。

在人工石榴石型晶体结构中，现以钇铝石榴石（($Y_3Al_5O_{12}$)，简称 YAG）为典型实例来说明之。

人工石榴石型晶体结构的主要特征可用表 5.15 来说明*。

表 5.15 人工石榴石型晶体结构的主要特征

理想化学式	$[A_3^{3+}]$	$[B_2^{3+}]$	$[C_3^{3+}]$	O_{12}
点对称	222	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{1}$
空间群位置*	$24c$	$16a$	$24d$	$96h$
对氧离子的配位数	8	6	4	
配位多面体形状	十二面体（畸变立方）	正八面体	正四面体	

* 见 "International Tables for X-ray Crystallography", vol. I, Kynoch Birmingham (1952, 1965, 1969).

正离子都处在等效点系的特殊位置（$24c$，$16a$，$24d$），而氧离子都处在等效点系的一般位置上。

人工石榴石型晶体是一种复合氧化物，从表 5.15 中可以看出，正离子共分三组，即 [A]，[B] 和 [C]。每个 [C] 离子周围共有 4 个 O^{2-} 离子，这 4 个 O^{2-} 离子分别处在正四面体的角顶上，而 [C] 离子则处在正四面体的中心位置。每个 [B] 离子的周围共有 6 个 O^{2-} 离子，这 6 个 O^{2-} 离子各自处在八面体的角顶上，而 [B] 离子则处在正八面体的中心位置，这些正四面体和正八面体所占据的空间，形成一些十二面体的空隙，这些十二面体实际上是畸变的立方，每个角顶上都有 O^{2-} 离子占据着，中心位置上是 [A] 离子，故 [A] 离子的配位数为 8。对于钇铝石榴石（$Y_3Al_5O_{12}$）晶体结构来说，空间群为 O_h^{10}-$Ia3d$，每个晶胞中含有 8 个 $Y_3Al_5O_{12}$ 化学式，晶胞常数为 $a = 12.275$ Å。[C] 的位置是由 Al^{3+} 占据着，[B] 的位置也是由 Al^{3+} 占据着，而 [A] 的位置则为 Y^{3+} 占据着，因此，我们可以这样认为，YAG 的晶体结构是由一些互相联

结着的正四面体和正八面体所组成的，这些正四面体和正八面体的顶角都是 O^{2-}，而其中心都是 Al^{3+}，这些正四面体和正八面体联结起来，构成较大的空隙，这些空隙是畸变立方体，其中心由 Y^{3+} 占据着，这三种配位多面体的形状如图 5.49 所示。

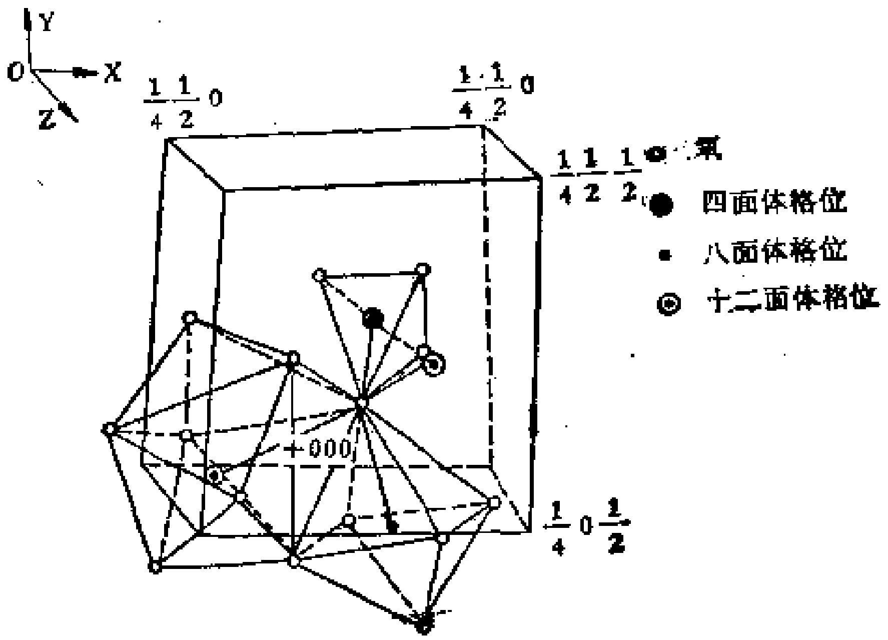


图 5.49　YAG 晶体结构中正四面体、八面体和十二面体的配置情况.

在三维空间中，沿 Z 轴看这些正四面体和八面体互相联结的情况如图 5.50 所示.

钇铝石榴石中 Y—O 键的长度为 2.45 Å，而 Y^{3+} 离子和稀土

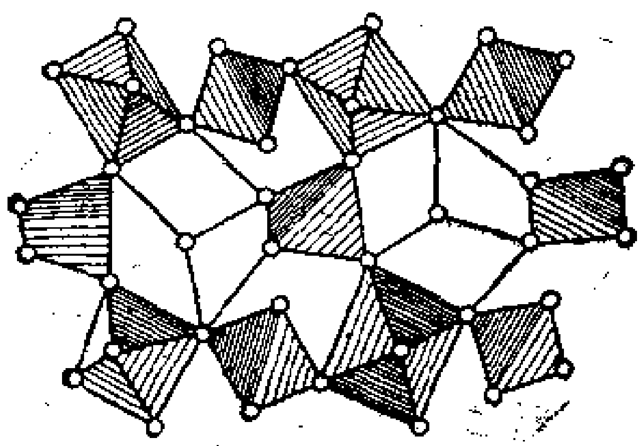


图 5.50　沿 Z 轴方向四面体、八面体和十二面体在空间的相互联接示意图.

离子的半径比较接近，使得可以在十二面体格位中有可能掺入一定数目作为激活离子的任何三价稀土离子，例如，Nd^{3+}，Ho^{3+}，Er^{3+}，Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 等，而且还可以在八面体格位接受额外的起敏化作用的三价过渡金属离子，例如，Cr^{3+}，V^{3+}，Mn^{3+} 和 Fe^{3+} 等离子．目前在进行上述的掺杂中，以 Nd^{3+}-YAG 和 Nd^{3+}-Cr^{3+}-YAG 最为广泛使用，这种掺杂的 YAG 晶体，它所发射出来的激光波长为 1.06μ．

(ii) 分子筛． 有些含水的硅铝酸盐晶体，它们的结构特征是 $[(Al, Si)O_2]_n$ 骨架的开放性，在其结构中有许多孔径均匀的孔道和内表面很大的孔穴，其中含有水分子，若将它加热，把孔道和孔穴内的水赶出，就能起到吸附剂的作用，直径比孔道小的分子能进入孔穴，直径比孔道大的分子不能进入，于是就起到筛选分子的作用，故称这类硅铝酸盐为分子筛．

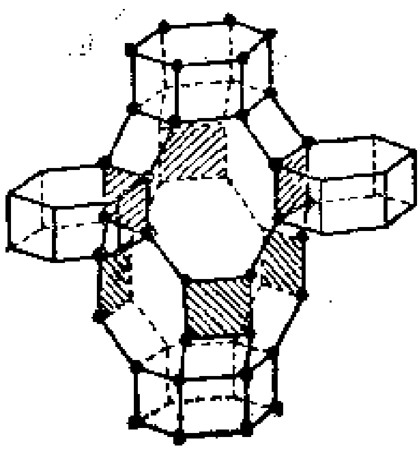


图 5.51 菱沸石中孔穴连接情况．

沸石具有这种结构特征，它是目前应用最广的分子筛．沸石晶体现已能进行人工合成，其组成通常可用下式表示：

$$M^{n+}_{p/n}[Al_pSi_qO_{2(p+q)}]\cdot mH_2O,$$

式中 M^{n+} 为金属离子，一般为 Na^+，K^+ 或 Ca^{2+}，Mg^{2+}，Ni^{2+}，Ag^+，La^{3+} 等，n 为金属正离子的电荷数，m 是水合的水摩尔数，它的数值可有很大的变动范围．

分子筛中硅氧骨架的连接方式可通过孔穴和孔道来描述，孔穴是指由多个硅氧四面体连接成的三维多面体，这些多面体呈中空的笼状结构，又称为作笼．孔穴与外部或其它孔穴相通的部分，称为孔窗，相邻孔穴之间通过孔窗互相连通．在晶体内部，由孔穴或孔窗形成无数条的通路就称为孔道．如图 5.51 示出的菱沸石 ($Ca_2[Al_4Si_8O_{24}]\cdot 13H_2O$) 晶体中孔穴的连接就属于这种情况，菱

沸石晶体属于三方晶系，空间群为 D_{3d}^5-$R\bar{3}m$，晶胞常数为 $a_0 = 13.17\,\text{Å}$，$c_0 = 15.06\,\text{Å}$，其结构是由四元环和六元环等组成骨架的并可划出六方单位的沸石分子筛．

在这种结构中，每个孔穴有 6 个八元环孔窗．

(iii) 云母型结构． 云母型晶体是一类具有层状结构的硅酸盐，较典型的代表有白云母 [$KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$]、金云母 [$KMg(AlSi_3O_{10})(OH)_2$]、黑云母 [$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$]、锂云母 [$K(AlLi)_3[(SiAl)_4O_{10}](OH)_2$]、珍珠云母 [$CaAl_2(Si_2Al_2O_{10})(OH)_2$]、高岭石 [$Al_2(OH)_4(Si_2O_5)$]、叶腊石 [$Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})$] 等．

在这类晶体结构中，硅氧四面体彼此相连，形成在二维空间无限连续延伸的 $(Si_4O_{10})_n^{4n-}$ 层的层状结构，如图 5.52 所示．

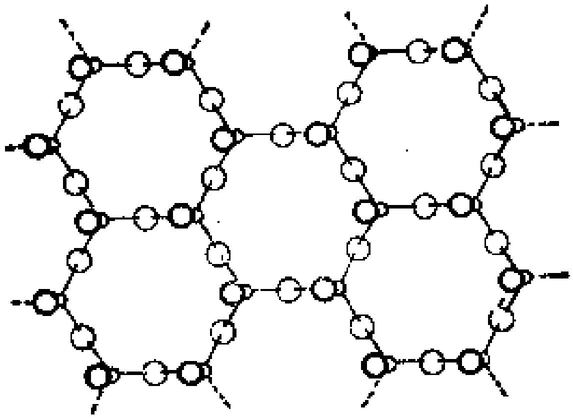


图 5.52 $[Si_4O_{10}]_n^{4n-}$ 的层状结构．

这种硅氧四面体骨架带负电荷，需以 (Al + OH) 中和以保持其电中性，即介于这些层之间，不仅填入了正离子，而且也有 OH^-．

在白云母等晶体结构中，正离子 Al^{3+} 位于 O^{2-} 与 OH^- 形成的八面体中，且填充了 $\frac{2}{3}$ 的此种八面体空隙，并使两个 $(AlSi_3O_{10})_n^{5n-}$ 层联成一个双层，而电价较低、半径较大的 K^+ 与 O^{2-} 之间的结合力使各个双层联成一个整体． 白云母的结构如图 5.53 所示．

在金云母、锂云母、黑云母等结构中，Mg^{2+}，Fe^{2+}，Li^+ 和

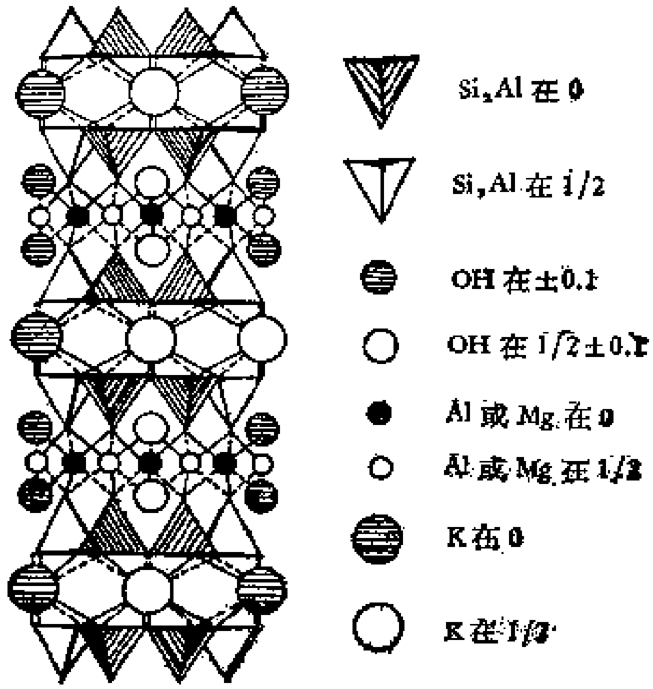


图 5.53 白云母结构示意图.

Al^{3+} 等正离子可填满上述空隙，在珍珠云母中，双层间的结合力系 $Ca^{2+}—O^{2-}$ 键，而在其它云母中都是 K^+、$Na^+—O^{2-}$ 键合的。

在白云母的三层层积体结构中，有 $\frac{1}{4}$ Si 被 Al 所代替，其负电荷为位于三层层积体之间的 K^+ 离子所中和。

在云母型晶体结构中，在层体内主要是由共价键牢固地联系着，而在层体之间，只有弱的键力结合着．在白云母的层体之间存在着 K 离子，具有离子键的作用，但由于层面内正离子数目少，而且是半径很大的一价 K 离子，因此层体之间离子键的强度十分弱．所以在云母型的晶体中都出现了平行层面的极其完整的解理性．这些晶体的解理面均垂直于 c 轴(即平行于 (0001) 面)，表现出各向异性，在平行于层面的方向上表现出最大的折射率，而在垂直于层面的方向上的折射率为最小．

白云母和金云母是主要的工业云母，因为它们具有高的绝缘性和耐热性，强的抗酸性和良好的机械强度，并能解理成具有弹性的透明薄片，故为电气、无线电及航空等工业上不可缺少的重

要晶体材料，而且大面积的云母多是人工合成的。

§5.4 有机化合物的晶体结构

有机化合物所涉及到的主要元素是碳、氢、氧、氮和卤素等。在大多数情况下，有机化合物晶体结构的对称性较低，且大多数为分子晶体，基元多为有机分子，在其分子内部的结合力是具有饱和性和方向性的共价键。分子间的键合一般为较弱的范德瓦耳斯键和氢键，因此，有机晶体的熔点一般都较低、硬度较小，并且多数是透明晶体。

5.4.1 有机分子的键长与键角

对于有机晶体，有机分子的键长和键角显然是很重要的数据。根据分子的键长和键角可以描绘出分子的构型图，以表达分子的结构。分子的结构关系到晶体中分子的排列方式与晶胞的大小等问题。

根据晶体结构以及电子衍射、分子光谱等便可得到有机分子的键型、键长和键角等重要数据，其中比较典型的共价键和键长数据列于表 5.16 中。

在一般情况下，共价键的键长在不同有机分子中的守恒性很好，最大的误差估计为 ±0.05 Å。键长的守恒性较差的是芳香族化合物和其它具有共轭效应的化合物以及杂环、脂环等化合物。

有机化合物分子的键角具有如下规则：

(1) 碳原子的四个单键，一般都接近于四面体取向，在键型

$$\begin{array}{c}|\\ —\mathrm{C}—\mathrm{Y}\\ |\\ \mathrm{X}\end{array}$$

中，X—C—Y 的键角为 109° 左右；(2) 键型为 C=C—X 中，C—C—X 的键角为 120—125°；(3) 键型 C≡C—X 和 C=C=C 中，C—C—X 或 C—C—C 的键角为 180°；(4) 在中央原子具有不共享的电子对的场合中，它形成的

表 5.16　一些典型有机分子的键型和键长

键　型	键　长（Å）	典 型 实 例
C—C	1.54	金刚石
C═C	1.33	C_2H_4
C≡C	1.20	C_2H_2
C—H	1.09	CH_4
C—N	1.47	CH_3NH_2
C═N	1.27	
C≡N	1.16	CH_3CN
C—O	1.44	CH_3OH
C═O	1.24	CH_3COOH
C—F	1.39	CH_3F
C—Cl	1.78	CH_3Cl
C—Br	1.94	CH_3Br
C—I	2.13	CH_3I
C—S	1.82	CH_3SH
C═S	1.55	CS_2
C—P	1.87	$(CH_3)_3P$
N—N	1.47	N_2H_4
N═N	1.24	$(CH_3N)_2$
N≡N	1.10	N_2
N—O	1.37	NH_2OCH_3
N═O	1.22	CH_3NO_2
O—H	0.94	CH_3OH
O—O	1.48	H_2O_2
O—Cl	1.69	Cl_2O_2
O—S	1.70	
O═S	1.49	

各对价键的键角一般在 90—109° 之间。

常见的有机化合物分子的键型和键角数据，见表 5.17。

不成键原子间的接触距离，一般可看作是它们的范德瓦耳斯半径之和。在有机化合物中，常见到的原子或原子团的范德瓦耳斯半径，见表 4.14。

有机分子间或分子内部往往形成氢键。氢键 X—H······Y

表 5.17 常见的有机化合物分子的键型和键角数据

键 型	键 角	典 型 实 例
X—C(—)(—)—Y	109°	卤代甲烷
C=C—H	120°	C_2H_4
C=C—C	124°	异 C_4H_4
C=C=C	180°	C_3H_4
C≡C—X	180°	卤代乙炔
C—N(—)—C	109°	$(CH_3)_2NH$
C—N(—)—H	107°	估 计 值
C—O—H	106°	CH_3OH
C—O—C	111°	$(CH_3)_2O$
C—C=O	121°	$(CH_3)_2CO$
O=C(—)—O	124°	CH_3COOH
O—N(—)—O	127°	CH_3NHO_2
O—N—O	180°	CH_3ONO
C—S—H	95°	估 计 值
C—S—C	100°	—
C—P—C	100°	$(CH_3)_3P$

的键长 X—Y 一般比共价键 X—H 的键长与范德瓦耳斯键接触距离H—Y之和短得多，而且往往还要比X和Y原子的范德瓦耳斯半径之和短一点。从已知的晶体结构中可看出，在一般情况下，和负电性很大的原子 O、N 等相连的氢原子都参与氢键的形成。

5.4.2 有机分子的堆积及其对称性问题

(1) 有机分子的堆积　由于范德瓦耳斯键无方向性，有机分子在构成晶体时，也力求堆积成最紧密，为了形成紧密的堆积，分子与分子相互靠近时，往往是一个分子的凸起部位尽量和另一个分子的凹下部分相互穿插在一起，图 5.54 所示出的就是三苯基苯的一个紧密堆积层的示意图，在分子最近邻可以靠近的范围，称

为分子的范德瓦耳斯半径．图中用粗线画出了分子周围的情况．在层内的三苯基苯的配位数为 6．在这种类型的有机晶体中，一般层内配位数都是 6，而上下两层对于多数有机分子晶体还有 6 个有机分子配位，即这种有机分子晶体的每一个有机分子的配位数为 12．

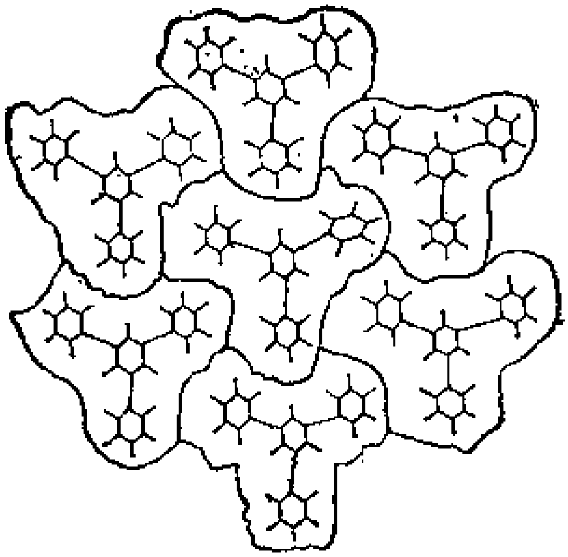


图 5.54　三苯基苯的层状结构示意图．

当有机分子的形状接近于球体时，就象等径圆球一样，作最紧密堆积，六次甲基四胺的晶体结构就是一个很好的例子．关于六次甲基四胺的晶体结构，在 5.4.3 节中还要谈到．

有机分子堆积时，分子与分子间相互穿插堆积的结果，有些有机晶体的空间利用率近于或超过等径圆球最紧密堆积的空间利用率(74.05％)，这显然是由于分子的凸起部位正好和相邻分子的凹入部位相吻合的缘故．

(2) 有机分子堆积的对称性　有机分子的堆积，可以看作是不规则图象的紧密堆积；一般来讲由于参予堆积的分子形状的不规则性，这类紧密堆积，只能形成低级晶族所属的空间群．在有机晶体中常常出现的空间群有：C_2^2-$P2_1$，C_{2h}^5-$2_1/c$，C_{2v}^5-Pca，C_{2h}^6-$C2/c$，D_{2h}^{15}-$Pbca$，D_2^4-$P2_12_12_1$，C_{2v}^9-Pna，D_2^3-$P2_12_12$，C_{2v}^{12}-Cmc，D_{2h}^{16}-$Pnma$，D_{2h}^{14}-$Pbcn$，C_{2v}^2-Pmc 等空间群．

当然，当有机分子接近圆球时，能形成中级甚至高级晶族的空间群，但毕竟这是少数情况．但要指出的是，分子本身的对称性与分子在晶体中位置的对称性不一定相同．在一般情况下，有机分子在晶体中位置的对称性低于分子本身的真实对称性，但在极少数情况下，分子在晶胞中的对称性却高于单个分子的真实对称性。例如在 $[Co(NH_3)_3H_2OCl_2]Cl$ 晶体中，络合正离子 $[Co(NH_3)_3H_2OCl_2]^-$ 的结构如图 5.55 所示。

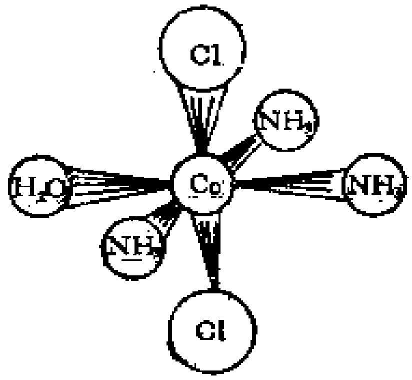


图 5.55 络合正离子 $[Co(NH_3)_3H_2OCl_2]^+$ 的结构图.

这种晶体的空间群为 D_{6h}^4-$6_3/mmc$，每个晶胞中仅有两个分子，分子在晶胞中重复数为 2 的位置，对称性是相当高的．对于这样一个不对称的络合正离子来说显然是不可能具有这么高的对称性的．可以这样解释：晶体内，在络合正离子 $[Co(NH_3)_3H_2OCl_2]^+$ 的形成的系列中，它们的取向是统计式的，这样在 X 射线衍射时，就可显示出高的对称性．

有机化合物晶体的存在的范围很广，从对称小分子的分子晶体到生物大分子的分子晶体，种类繁多，不胜枚举，下面仅介绍几种较简单的有机化合物晶体结构．

5.4.3 六次甲基四胺的晶体结构

大多数有机化合物晶体的对称性较低，一般多属于低级晶族．但六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$)(简称为 HMTA)．晶体的对称性却属于立方晶系，空间群为 T^3d-$I\bar{4}3m$．HMTA 的晶体结构模型如图 5.56 所示．

$(CH_2)_6N_4$ 分子的对称性为 Td-$\bar{4}3m$，分子中 C—N 键 = 1.54 Å，C—N—C 间的键角为 107°19′，N—C—N 间键角为 113°30′．在晶体中 $(CH_2)_6N_4$ 分子按立方体心紧密堆积，晶胞常数 a_0 = 7.02 Å，分子间除范德瓦耳斯键外，每个分子还通过其 4

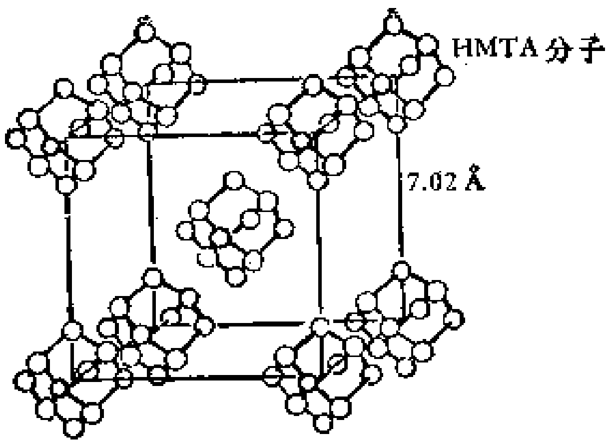


图 5.56 HMTA 晶体结构模型.

个 N 原子的不共享电子对而形成 4 个 N······H—C—H 型的氢键，将晶体中的 $(CH_2)_6N_4$ 分子结合在一起.

HMTA 晶体是一种电光晶体，由于它的对称性高，因此在使用上比较方便.

5.4.4 尿素的晶体结构

尿素 $[CO(NH_2)_2]$ 晶体是一种具有应用前途的非线性光学晶

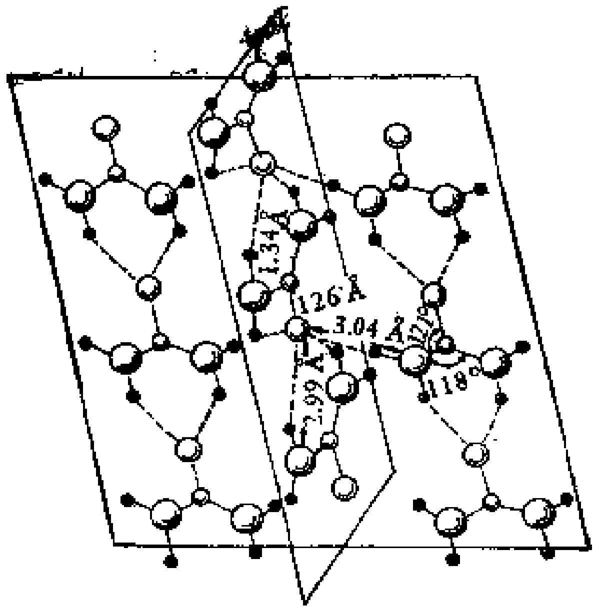


图 5.57 尿素晶体结构示意图. C=O: 1.26Å; C—N: 1.34Å; N—C—N: 118°; 氢键: N—H······O = 3.06Å.

体，它的非线性光学系数 d_{36} 是 ADP 晶体的 2.5 倍. 在倍频和混频应用中适用范围也较广，其混频输出的最短波长可达 212.8 Å，并且它有较高的抗光伤阈值，在相同晶体尺寸下，尿素的转换效率比 KDP 的要大.

尿素晶体可以从甲醇、乙醇或乙醇、丙酮和水的混合溶剂体系中生长出优质的光学晶体.

尿素晶体属于正方晶系，空间群为 D_{2d}^{3}-$P\bar{4}2m$，正单轴晶，切割和抛光工艺与 KDP 系列晶体的类似.

尿素分子与其晶体结构如图 5.57 所示.

5.4.5 硫酸三甘肽的晶体结构

硫酸三甘肽 $[(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4]$（简写 TGS）晶体属于单斜晶系，在室温下，其空间群为 C_2^2-$P2_1$，晶胞常数为 $a_0 = 9.415$ Å，$b_0 = 12.69$ Å，$c_0 = 5.73$ Å，$\beta = 110°38'$，晶胞中含有 2 个 TGS 化学式.

晶体结构沿 c 轴观察时的图形如图 5.58 所示.

在 TGS 晶体结构中，存在着三种构型不同的甘氨酸分子，在图 5.58 中以 I、II、III 来表示. 这三种不同构型的甘氨酸分子的

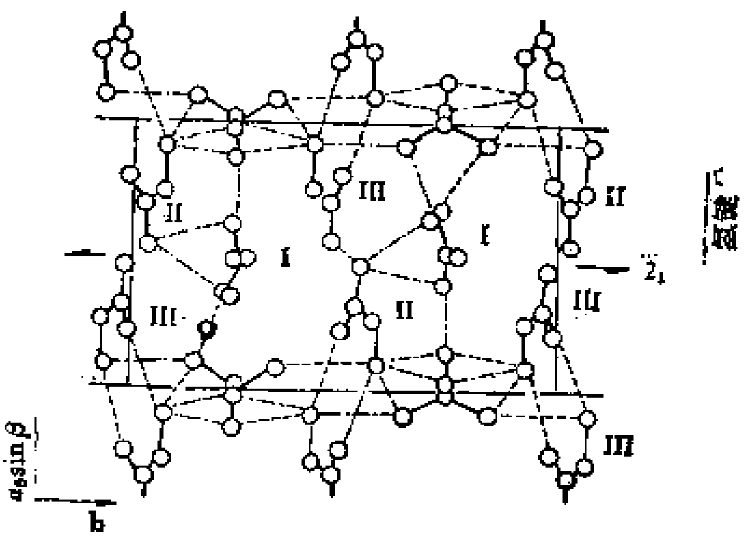


图 5.58 TGS 晶体结构沿 c 轴投影.

键长与键角各有所不同。在甘氨酸分子的不同基团上，同时存在正电荷和负电荷，甘氨酸分子可以写成 $NH_3^+CH_2COO^-$ 的形式。

在 TGS 晶体结构中，甘氨酸分子可有两种形式存在，一种是 C，O，N 三种原子可位于同一平面内，另一种是 C，O 两种原子位于同一平面内，而 N 原子偏出 C，O 原子所形成的平面距离为 0.27 Å。TGS 晶体所包含的 H_2SO_4，可对部分甘氨酸分子提供质子 (H^+)，而 SO_4^{2-} 呈畸变的四面体，因此可将 TGS 的化学式写成

$$(NH_3^+CH_2COO^-)\cdot(NH_3CH_2COOH)_2\cdot SO_4$$

的形式。

在 TGS 晶体结构中，包含的氢键有：—O—H······O< 和 —N(|)—H······O< 两种类型，在图 5.58 中用 —·—·—·— 表示。氢键在其结构中起着重要作用。

TGS 晶体是在 1956 年发现的一种铁电晶体，由于它具有室温下热释电系数大 (3.5×10^{-8} 库仑/厘米^{2}度)，介电常数低 ($\varepsilon=40$)，以及易于从水溶液中生长出大块优质晶体，从而使 TGS 晶体成一种优异的热释电晶体材料，广泛应用于热释电探测器与热释电摄象管的材料。TGS 晶体的主要缺点是，一为居里温度低 ($T_c=49$℃)，晶体在居里点温度以上时的空间群为 $P2_1/m$，无热释电性质；二是易于退极化，而失去热释电效应，因而限制了它的使用范围。针对这些缺点，人们研制出了氘化 TGS 晶体，简写 DTGS 晶体。DTGS 晶体的化学式为 $(ND_2CH_2COOD)_3D_2SO_4$，式中 $—CH_2—$ 基团上的 H_2 为不活泼的 H，在一般情况下，这种 H 不易被氘 (D) 所置换，而常被保留下来。DTGS 在保持着 TGS 晶体优点的基础上，将其居里点提高到 62℃ 左右，从而克服了 TGS 晶体居里温度低的缺点。

当 TGS 晶体中掺入 α-L-丙氨酸 ($CHNH_2CH_3COOH$) 时，便可以锁定极化。TGS 晶体的极化作用，主要是由甘氨酸分子 I 所起的作用，而 SO_4^{2-} 基团以及甘氨酸分子 II、III 所起的作用是不

大的．甘氨酸分子 I($CH_3^+NH_2COOH$) 和 $b_0=\frac{1}{4}$、$\frac{3}{4}$ 轴的平面成 12.5°，其中 N 原子距该平面约 0.5 Å，N 所偏转的方向就是 TGS 沿 b_0 轴的自发极化方向，如图 5.59 所示．

当晶体受到外电场和其它外界因素影响时，极化方向 (P) 还可反转，最终可造成极化反转状态(即从 (A)⟶(C) 的状态)．

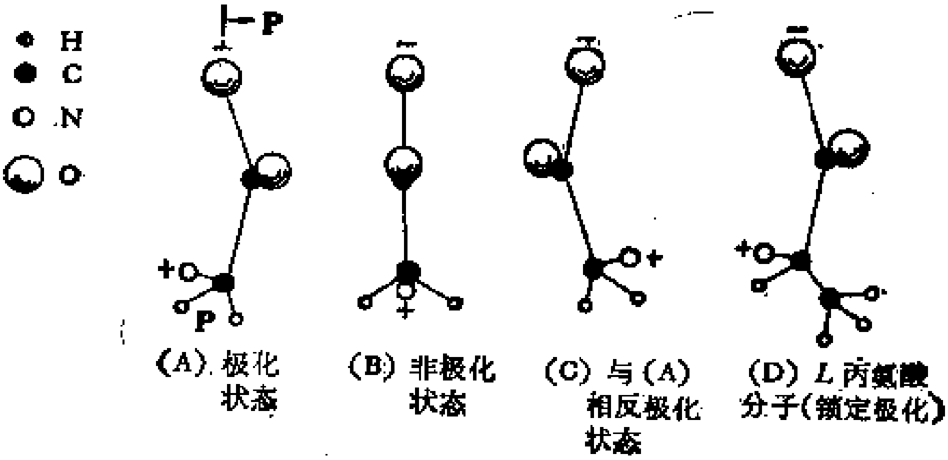


图 5.59　甘氨酸分子与丙氨酸分子极化状态.

TGS 晶体在使用过程中，极化程度会降低，即正畴与负畴的比例增加，这称为退极化．退极化的机理主要是甘氨酸分子 I 反转，为了克服这一退极化的缺点，多采用掺入一定量的 α-L-丙氨酸的办法，掺入 α-L- 丙氨酸的晶体，简称为 LATGS 晶体，这种晶体可有效地防止退极化．

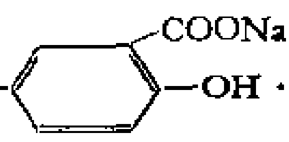
α-L-丙氨酸 ($CH_2NH_2CH_3COOH$) 分子在化学上和结构上和甘氨酸分子 I(CH_2NH_2COOH) 十分相似，因此，它在晶体结构中可部分地取代甘氨酸分子．由于两者的相似性，使得同样的氢键能够把取代后的分子与其相邻的分子连结起来，α-L-丙氨酸分子本身没有镜面对称，而且有 —CH_3— 基团存在，不象在甘氨酸分子中两个 H 一样，能在物理上相互交换，因此当甘氨酸分子 I 被 α-L-丙氨酸分子取代后，使 TGS 晶体的极化反转作用受到阻碍，使甘氨酸分子 I 的偶极子不易反转，这些永久性偶极距都有相同的极化方向，从而锁定了极化．因此，LATGS 晶体也就没有了

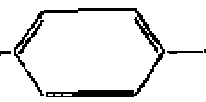
退极化的缺点。

与 TGS 晶体具有相同结构型的晶体，见表 5.18。

表 5.18　与 TGS 晶体具有相同结构的晶体

晶　体	简　称	居里温度 T_c (℃)
氘化 TGS	DTGS	62°
掺 α-L-丙氨酸 TGS	LATGS	51°
氘化掺杂 TGS	LADTGS	62—63°
硒酸 TGS	TGSe	22°
氟铍酸 TGS	TGFB	73.8°
氘化氟铍酸 TGS	DTGFB	74.7°
掺 α-L-丙氨酸硒酸 TGS	LATGSe	24°
掺 α-L-丙氨酸 $TGS_{0.99}$ $TGSe_{0.01}$	LATGS/Se	48.7°
掺 H_3PO_4TGS	TGS/P	
掺阳离子 TGS		

有机化合物的种类繁多，领域极其广阔，在技术晶体的开发和利用方面，大有可为，而且大多具有高度共价键方向性特征，基团易于畸变，一般对称性较低，致使晶体具有大的非线性光学系数，大的极化系数等，同时有机晶体材料还具有较强的抗光伤能力，因此探索新型的有机非线性光学晶体、热释电晶体是一个极为重要的研究领域。近几年来，我国科学工作者在探索新型的有机非线性光学晶体方面已取得了不少成绩，生长出了 L 精氨酸磷酸盐 (LAP)，$[(H_2N)_2CNH(CH_2)_3CH(NH_3)^+COO^- \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O]$ 晶体，磺酸水杨酸钠 (DSS)，[NaO_3S—

—OH · 3 H_2O] 晶体，对羟基苯甲酸甲酯晶体 (P-MHB)，HO——$COOCH_3$，和其他等新晶体，并且这方面的工作仍处在不断的深入发展之中。

关于生物大分子的晶体结构的描述，请参阅有关专著，在此就不再作阐述。

参 考 文 献

[1] 唐有祺，结晶化学，高等教育出版社 (1957).

[2] 周公度著，无机化学丛书第十一卷，无机结构化学，科学出版社 (1982).

[3] 南京大学地质系岩矿教研室编著，结晶学与矿物学，地质出版社 (1978).

[4] R. C. 埃文思著，胡玉才等译，结晶化学导论，人民教育出版社 (1983).

[5] Allem. M. Alper, Phase Diagrams, Vol. 6, Academic Press, Inc. New York (1978).

[6] Addison W. E., Structure Principles in Inorganic Compound, Longamans London (1961).

[7] N. Akhmetov, General and Inorganic Chemistry Translated from the Russian by Alexander Rosinkin, Translation eddited by H. Campbell Creighton, Mir publishers (1983).

[8] Wyckoff, R. W. G., Crystal Structures. Interscience, New York (1963).

[9] Bunn, C. W., Chemical Crystallography, Oxford Clarendon Press, London (1972).

[10] O. Muller, R. Roy, Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials 4 Edited by R. Roy, University Park, PA. U. S. A. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1974).

[11] Gilreath, E. S., Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry, McGraw-Hill New York, Toronto, London (1958).

[12] Wells, A. F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1962).

[13] Kitaigorodskii, A. I., Organic Chemical Crystallography, New York, Consultants Burean (1961).

[14] Bragg, Sir Lawrence and Claringbull, G. F., Crystal Structures of Minerals, London, Bell (1965).

[15] Hamilton, W. C. and Ibers, J. A., Hydrogen Bonding in Solids, New York, Amsterdam, Benjamin (1968).

[16] W. L. Bragg, Atomic Structure of Minerals, London (1937).

[17] Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом Современная, Кристаллография, 2 том Структура Кристаллов Издательство, «НАУКА», Москва (1979).

第六章　晶 体 外 形

晶体外形是晶体内部结构和形成时物理化学条件的综合反映，它不仅取决于晶体的点阵结构和晶体的热力学性质，而且还受到晶体生长动力学以及热量和质量输运等过程的影响。因此，通过对晶体外形的研究，不仅有助于对晶体生长过程的了解，而且对晶体结构的测定、晶体品种鉴定以及晶体的定向和加工等均有其重要的实际意义。

晶体外形不仅能在一定程度上反映出晶体内部结构的一些信息，同时也记录了晶体生长的历程，从而为研究晶体生长机理和晶体生长动力学提供了有力的依据。

人们对晶体的认识，首先是从研究它的外形开始的，相继地发现了晶体学的一系列经验性定律，诸如：晶面角守恒定律、对称定律和有理指数定律等，这些定律不仅在晶体学发展史上曾起过重要的作用，而且至今仍是贯串于整个晶体几何学的主要内容之中。

若晶体在自由生长体系中生长，它具有自发地生长成为一个具有对称外形的几何多面体的性质，但晶体在强制生长体系中生长时，晶体只能沿着给定的结晶方向生长，而在其他方向的生长便受到限制，故失去了生长速率的各向异性，因而晶体具有特定的外形，例如：从熔体中提拉单晶，晶体大多成为棒状，不具有几何多面体的外形。但若晶体本身的生长行为具有明显的各向异性，晶体在熔体的固液界面上往往会有小晶面形成。

§6.1　晶体的测量与投影

晶体外形奇异多变，但影响晶体外形变化的因素，却不外乎是

晶体内部结构和生长时外界条件等.

成分与结构相同的同种晶体，常常因生长环境条件变化的影响，而生成不同的外形. 但在一定的生长条件下，成分与结构相同的同一品种晶体，其对应晶面角守恒，一般所谓晶面角是指晶面法线间所夹的角度，由于同一品种晶体的晶面角不变，晶面角就成为晶体的一种特有常数. 由于晶面角守恒定律的出现，从而促进了晶体测角术的发展，出现了各种晶体测角仪，如单圈测角仪、双圈测角仪等. 由这些仪器精密测得的晶面角数据，就成为晶体的一种特有常数. 同时，根据晶面角测量的数据，就可进行晶体的投影工作. 同一品种晶体的生长外形可以是各种各样的，但通过晶体的测量与投影后，能够去伪存真，保留下来的是受晶面角守恒定律支配的所有晶面在空间的对称配置以及许多在三维晶体图象上不易测量的数据（如平面与平面或直线与直线间的交角）等，此外，利用这些得到的信息，还可描绘出晶体的理想外形.

6.1.1 晶体的测量

依据光滑晶面对光线反射原理，先后制成了单圈或双圈量角仪来对晶体进行测量. 创始的单圈和双圈量角仪如图 6.1(A),(B)所示.

单圈量角仪能够直接测得晶面角的数据，但用双圈量角仪所测得的数据，并不能直接代表晶面角，而是各个晶面的球面坐标值(ρ, φ)，这些值可直接用来作晶体的极射赤平投影图. 如果已知两晶面 A 与 B 的球面坐标值各为(ρ_1, φ_1)和(ρ_2, φ_2)，则晶面 A 与 B 的晶面角 α 可由球面三角公式求得，即

$$\cos\alpha = \cos\beta_1\cos\beta_2 + \sin\rho_1\sin\rho_2\cos(\varphi_2 - \varphi_1).$$

双圈量角仪的应用大大地简化了晶体的测量工作，因此至今它仍是研究晶体外形的所必须的重要测量工具.

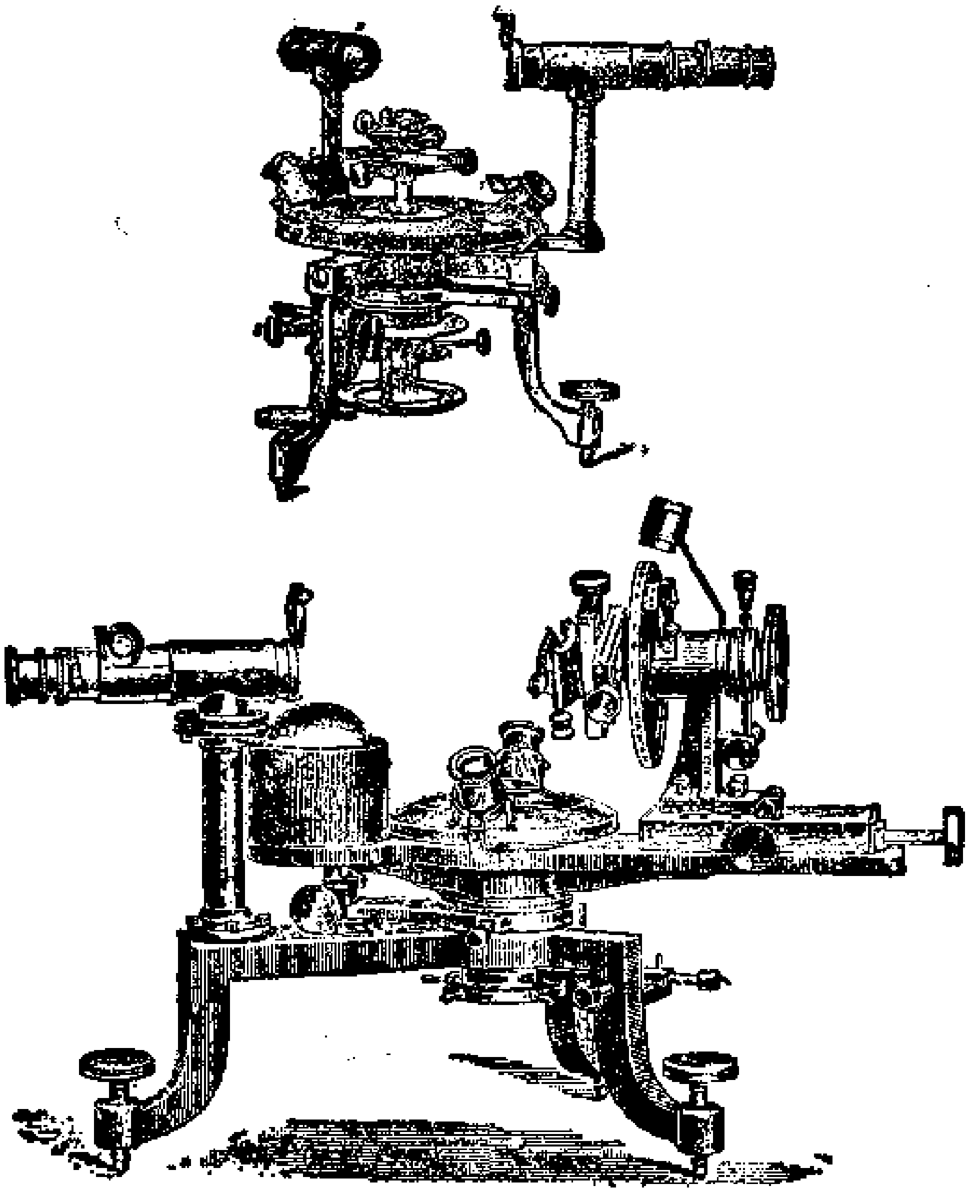


图 6.1 创始的单圈量角仪 (A) 和双圈量角仪 (B)。

6.1.2 晶体的投影

晶体投影有多种方法，但得到广泛应用的投影方法是极射赤平投影.

(1) 晶体的球面投影　以晶体的重心 O 为球心，取一定长度 R 为半径作一球，球面包围着整个晶体，然后从球心出发作各个晶面的法线，这样晶面与其法线成一一对应关系，各个晶面法线与

球面均相交成点，此时球面上的每一个点均与相应的晶面成一一对应关系，因而球面上的一族投影点就代表了晶体的所有晶面在空间的对称配置．晶体的任意两个晶面的晶面角，就可用通过该相应两晶面的球面投影点的大圆弧来度量．晶体的球面投影如图6.2所示．

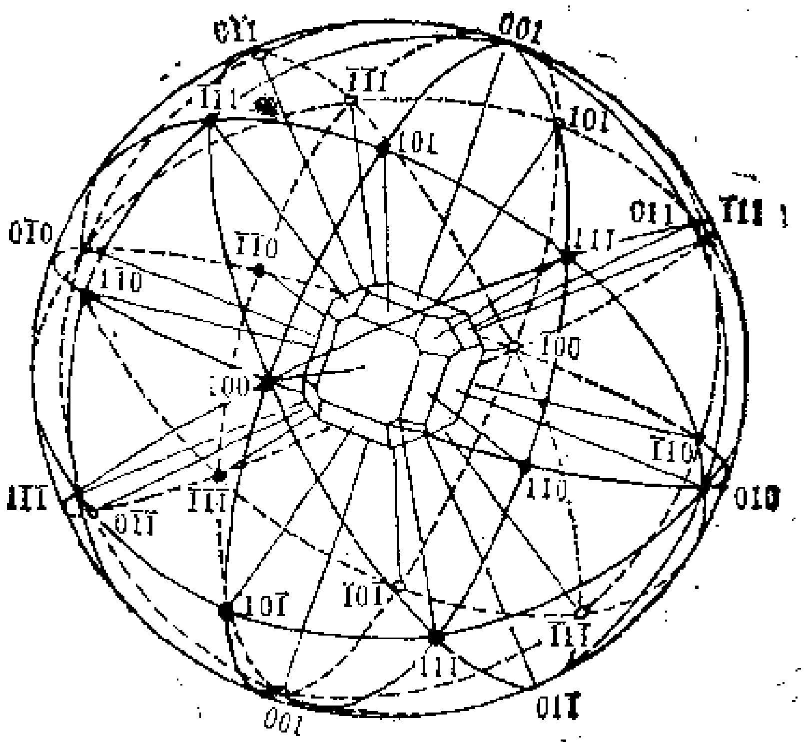


图6.2 晶体的球面投影．

(2) 晶体的极射赤平投影（见图6.3） 取晶体的重心(中心) O 作为球心，以一定长度的半径 R 作一个圆球，则称此圆球为投影球．通过球心作一个平面 Q，称为投影面 Q．投影面与球面相交为一大圆，称为赤道圆，又称基圆．通过球心，并垂直于投影面引出直径 NS，称为投影轴．投影轴在球面上两个交点 N 和 S 相当于投影球的北极与南极，分别称为上目测点与下目测点．作晶体的极射赤平投影时，从晶体的重心作各个晶面的法线，这些法线分别相交于球面上一点，即球面投影点．然后将处于投影球上半球的球面投影点(如 A 点)与下目测点 S 相联，此联线必然交投影

面 Q 于一点(如 A' 点)，以○表示；将处于投影球下半球的球面投影点(如 B 点)与上目测点 N 相联，其联系也必然交投影面 Q 于一点（如 B' 点)，以 × 表示. A' 与 B' 点，均称为对应晶面的极射赤平投影点.

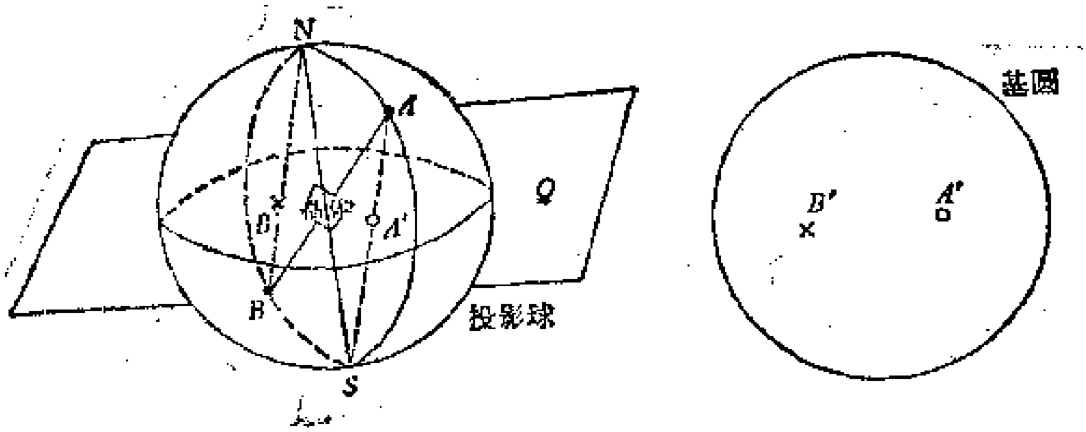


图 6.3 晶体的极射赤平投影示意图.

显然，水平晶面的极射赤平投影点必定位于基圆的中心，铅直晶面的极射赤平投影点在基圆上，倾斜晶面的极射赤平投影点必位于基圆内投影面上，而且晶面与投影轴间的夹角越小，则其极射赤平投影点距基圆就越近；反之，其夹角越大时，则其投影点就越趋近于基圆的圆心.

当晶体的对称元素作极射赤平投影时，仍将晶体的重心（中心)置于投影球的球心，所不同的是晶面的投影乃指晶面法线的投影，而其对称元素的投影是它本身的投影. 对称轴（C_n）与投影球上的交点，即球面投影点，将此交点与投影球的上目测点 N 或其下目测点 S 相连，此连线在投影面上的交点即为该对称轴的极射赤平投影点. 对称面（m）与投影球交成一大圆，用极射赤平投影法作此大圆上各点的投影，其结果是，铅直对称面的投影为一直线，此投影直线相当于投影圆的直径. 晶体的水平对称面的投影为与基圆重合的大圆. 倾斜对称面的投影为一个大圆弧. 对称中心本身已是一个点，无需投影，位于基圆中心，可用一个字母 c 或 i 来表示.

极射赤平投影有如下两个重要性质:

(i) 球面上的任意圆,不论是大圆或小圆,其极射赤平投影仍为圆.

(ii) 球面上两个大圆的夹角,等于其极射赤平投影图上的相应大圆弧间的夹角,即各晶面的极射赤平投影后的角度关系保持不变.

基于第(i)个特性,在投影图上出现的线条,一般只是圆弧,而无其他更复杂的投影曲线,从而给其作图带来很大方便. 更重要地是基于第(ii)个特性,使球面上的各种角度关系能够直接的保留在投影图上,这样特别有利于研究晶体的各种相应的几何关系.

(3) 乌耳夫网　在一个球面上绘出同地球仪上相同的经度线和纬度线,再按照极射赤平投影原理,以赤道上某一点为目测点,

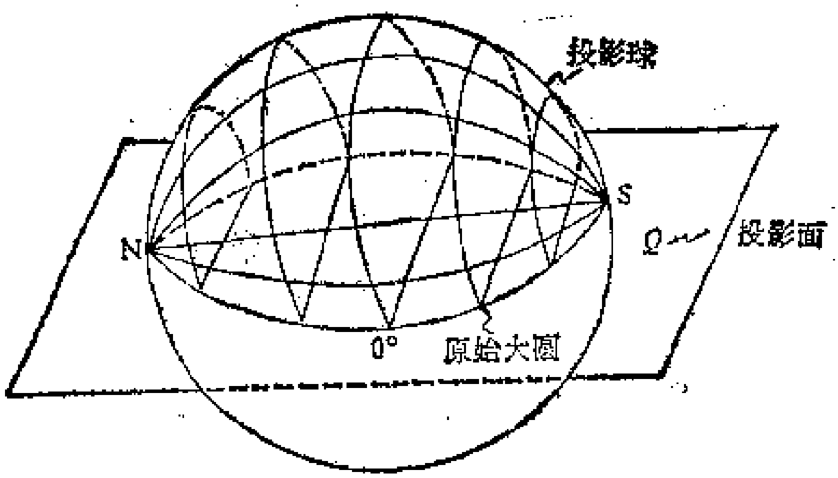


图6.4　乌耳夫网的经度线与纬度的投影示意图.

把与目测点相对应的半球面上的经度线和纬度线投影到赤道平面上(如图6.4所示),这样就构成了一个极射赤平投影网,由于此网为乌耳夫所首创,因此称它为乌耳夫网,如图6.5所示. 乌耳夫网的网面相当于极射赤平投影面,目测点投影于网的中心,圆周即投影球上的水平大圆,即基圆. 网的两个直径,相当于两个相互垂直而且均垂直于投影面的直立大圆的投影. 大圆弧相当于球面上倾

斜大圆的投影。小圆弧相当于球面上平行于横直径，而且垂直于投影面的直立小圆的投影。

在晶体的实际测量与作图中，一般所使用的乌耳夫网的基圆直径长度为 20cm，大圆弧族和小圆弧族的间隔均为 2°。使用时，取一张透明纸作为投影平面，在其上也画一直径长度为 20cm 的

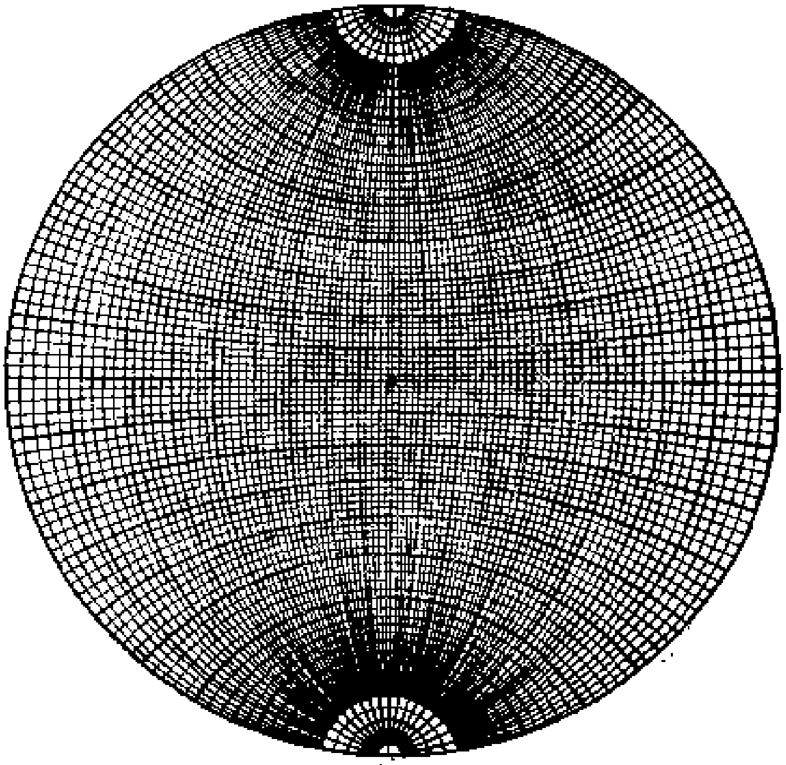


图 6.5 乌耳夫网.

圆作为投影基圆，其圆心记为 O，相互垂直的两直径记为 AB 和 CD。乌耳夫网上的圆心记为 O'，互相垂直的两直径记为 $A'B'$ 和 $C'D'$，然后，将透明纸覆盖在乌耳夫网上，使其投影基圆与乌耳夫网上的基圆相重合，即 AB 与 $A'B'$，CD 与 $C'D'$ 相重合。在晶体测量及作图时，将透明纸围绕 O 点作相对于乌耳夫网旋转，利用乌耳夫网中的角度关系，便可完成所要测量的角度和所要作的极射赤平投影图。

§6.2 晶体的理想外形

具有几何外形的实际晶体，经过晶面角测量和极射赤平投影后，能够去伪存真，而描绘出其理想外形．研究实际晶体外形，首先应当研究它的理想外形，以寻求晶面或晶带在三维空间分布的几何规律性，然后再进一步探索实际晶体外形所出现的外在原因．

晶体的理想外形，可分为单形和聚形．

6.2.1 晶体的单形

当晶体在自由体系中生长时，若生长出的晶体外形的各个晶面的面网结构相同，而且各个晶面都是同形等大，这种晶体外形称为单形．若在晶体的理想外形中，具有两套以上不同形、也不等大的晶面，这种晶体外形便称为聚形，而聚形是由数种单形构成的．

在晶体理想外形中，单形是指相互间以对称元素联系起来的一组晶面的总和．同一单形的各个晶面与给定点群的相同对称元素间的相对位置关系都是相同的，因此，可将单形的一个晶面作为起始晶面，通过晶体所属点群的全部对称元素的对称操作，必能推导出该单形的全部晶面．属于同一点群的晶体，由于起始晶面与相同对称元素的相对位置关系不同，可推导出不同单形．

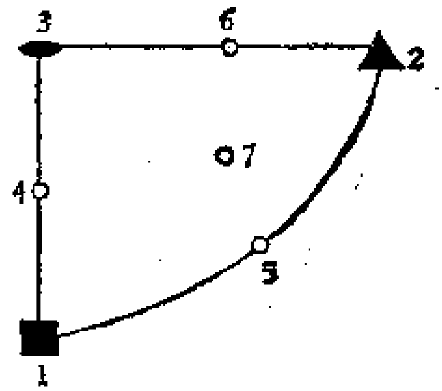


图 6.6　点群 O_h-$m3m$ 的七种单形．1：立方体；2：八面体；3：菱形十二面体；4：四六面体；5：四角三八面体；6：三角三八面体；7：六八面体．

晶体学中共有47种外形不同的单形，它们的对称性均存在于 32 种点群之中．一般采用晶体的极射赤平投影法来推导单形．每一种点群最多只有 7 种单形．例如：在点群 O_h-$m3m$ 中，所有对称

元素的极射赤平投影图可包含 48 个三角形，各个三角形的组成与作用相同，因此在讨论晶面与对称元素的相互关系时，我们只取其中一个三角形就够了．这种三角形的三个顶点分别为 C_4，C_3 和 C_2 对称轴的投影，三角形的三个边是三种不同对称面的投影．从每个三角形中都可看出，晶面投影与对称元素投影的相对位置关系只有 7 种不同的类型． 在这七种不同的位置上，通过全部对称元素的对称操作，可以推导出 7 种不同的单形， 如图 6.6 所示．

如果我们对晶体 32 种点群逐一地进行推导，总共可得到 146 种不同的单形，这是在一切晶体外形中所有可能出现的全部单形，它们的对称性不同，因此，这 146 种单形都是晶体学上的不同单形．但同样外形的单形，可出现在不同点群中，例如：立方体是点群 O_h-$m3m$ 中的一个单形，但立方体同时也是立方晶系的其他 4 个点群(T，T_h，T_d，O)的单形．如果单纯地从几何外形而论，任何立方体都具有 O_h 对称性，但若从晶体学的角度来看，具有同样立方体外形的单形，由于所属晶体的物理化学性质或晶面花纹所表现出来的对称特点不同，上述五种点群所表现出的五种立方体单形的对称特点应都不相同，而分别地与各自所属的点群相对应．因此，这五种立方体是晶体学的五种不同单形． 倘若对 146 种单形来说，不考虑各个单形的对称特点，而仅就它们的几何形状不同而论时，则共可划分出 47 种外形不同的单形．

6.2.2　47 种单形在 32 种点群中的分布

根据47种单形的几何特征，按照晶系来划分时，那么，47 种外形不同的单形在 32 种点群中的分布分别列于表 6.1 (A)，(B)，(C)，(D) 中．

低级晶族中各种单形的几何形状如图 6.7 所示． 正方晶系中各种单形的几何形状如图 6.8 所示．

三方与六方晶系中各种单形的几何形状如图 6.9 所示．

表 6.1(A) 三斜、单斜和斜方晶系中的单形

晶系 / 单形名称（晶面数目）	三斜		单斜		斜方			
	点群							
	1	$\bar{1}$	2	m	$2/m$	222	$mm2$	mmm
1.单面 (1)	+		+	+			+	
2.板面 (2)		+	+	+	+	+	+	+
3.双面 (2)			+	+			+	
4.菱方柱 (4)					+	+	+	+
5.菱方锥 (4)							+	
6.菱方双锥 (8)								+
7.菱方四面体 (4)						+		

表 6.1(B) 正方晶系中的单形

点群 / 单形名称（晶面数目）	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$	$4/mmm$
单面 (1)	+				+		
板面 (2)		+	+	+		+	+
8.四方锥 (4)	+				+		
9.四方柱 (4)	+	+	+	+	+	+	+
10.四方四面体 (4)		+				+	
11.四方双锥 (8)			+	+		+	+
12.复四方锥 (8)					+		
13.复四方柱 (8)				+	+	+	+
14.四方偏方面体 (8)				+			
15.四方偏三角面体 (8)						+	
16.复四方双锥 (16)							+

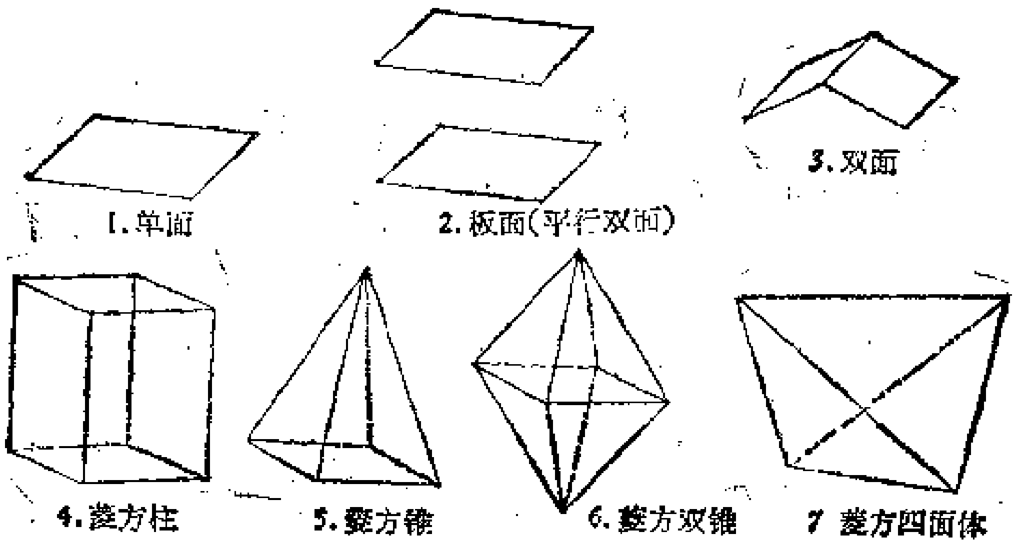


图6.7 低级晶族各单形的几何形状.

表6.1(C) 三方与六方晶系中的单形

单形名称（晶面数目）	三方晶系					六方晶系						
	点群											
	3	$\bar{3}$	32	3m	$\bar{3}m$	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{6}2m$	6/mmm
单面（1）	+			+		+				+		
双面（2）		+	+		+		+	+	+		+	+
17.三方锥（3）	+			+								
18.三方柱（3）	+		+	+			+				+	
19.六方锥（6）				+		+				+		
20.六方柱（6）		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+
21.复三方锥（6）				+								
22.复三方柱（6）			+	+							+	
23.复六方锥（12）										+		
24.复六方柱（12）					+				+	+		+
25.三方双锥（6）			+				+				+	
26.复三方双锥（12）											+	
27.六方双锥（12）					+			+	+		+	+
28.复六方双锥（24）												+
29.三方偏方面体（6）			+									
30.六方偏方面体（12）									+			
31.菱面体（6）		+	+		+							
32.复三方偏三角面体（12）					+							

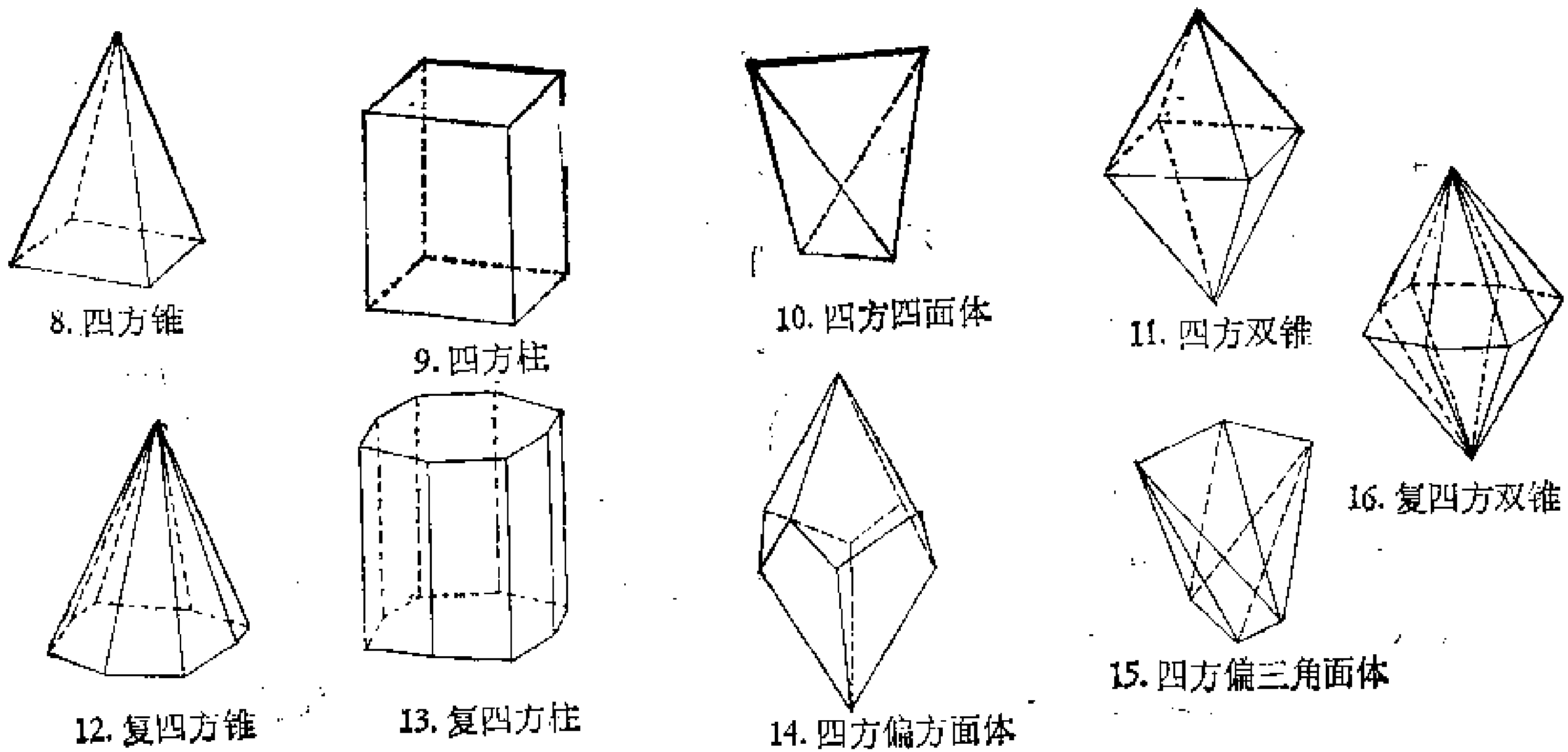


图 6.8 正方晶系各单形的几何形状.

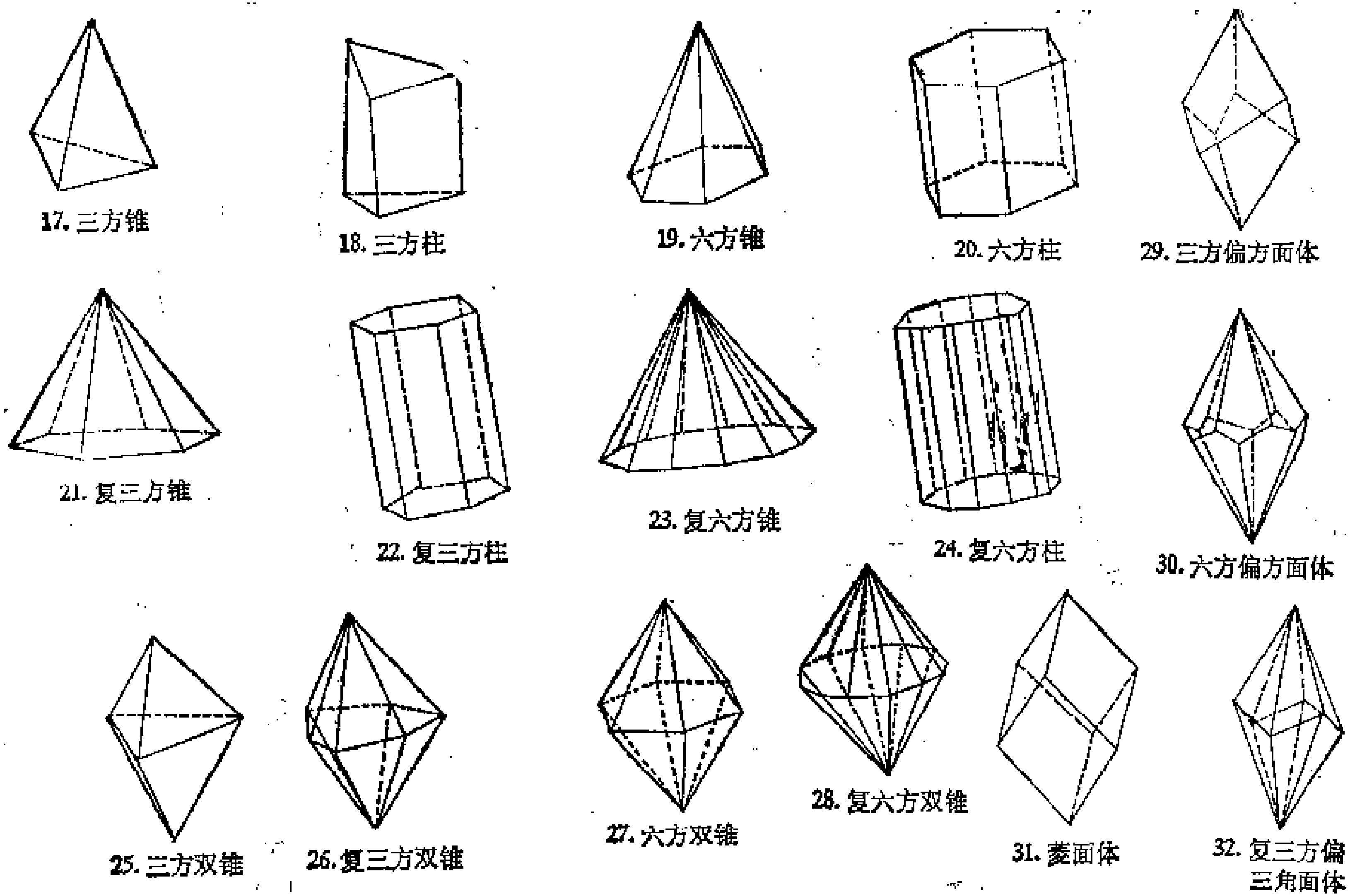


图 6.9　三方、六方晶系中各单形的几何形状.

表 6.1(D)　立方晶系中的单形

单形名称 (晶面数目)	点群				
	23	$m3$	432	$\bar{4}3m$	$m3m$
33.四面体 (4)	+			+	
34.三角三四面体 (12)	+			+	
35.四角三四面体 (12)	+			+	
36.五角三四面体 (12)	+				
37.六四面体 (24)				+	
38.八面体 (8)		+	+		+
39.三角三八面体 (24)		+	+		+
40.四角三八面体 (24)		+	+		+
41.五角三八面积 (24)			+		
42.六八面体 (48)					+
43.立方体 (6)	+	+	+	+	+
44.四六面体 (24)			+	+	+
45.五角十二面体 (12)	+	+			
46.偏方复十二面体 (24)		+			
47.菱形十二面体 (12)	+	+	+	+	+

立方晶系中各种单形的几何形状如图 6.10 所示。

从不同晶系的单形数目与其几何形状来看反映出以下几种情况：

(1) 单形的数目和形状与其所属点群的对称性有关，晶系的对称性越高，单形的个数就越多，而且多是封闭的几何外形，单形的形状也就越复杂。

(2) 若单形的晶面与点群的某些对称元素垂直、平行、或等角度相交，即两者之间具有某种特殊的几何关系，这样的单形称为特形。

若单形的晶面与相应点群的所有对称元素之间，均无特殊的几何关系，这样的单形称为普形。例如：在点群 O_h-$m3m$ 中共有 7 种单形(见表 6.1(D))，只有六八面体是普形，其余 6 种单形均为特形。

(3) 单形的几何形状，不外乎两种类型。凡单形的全部晶面

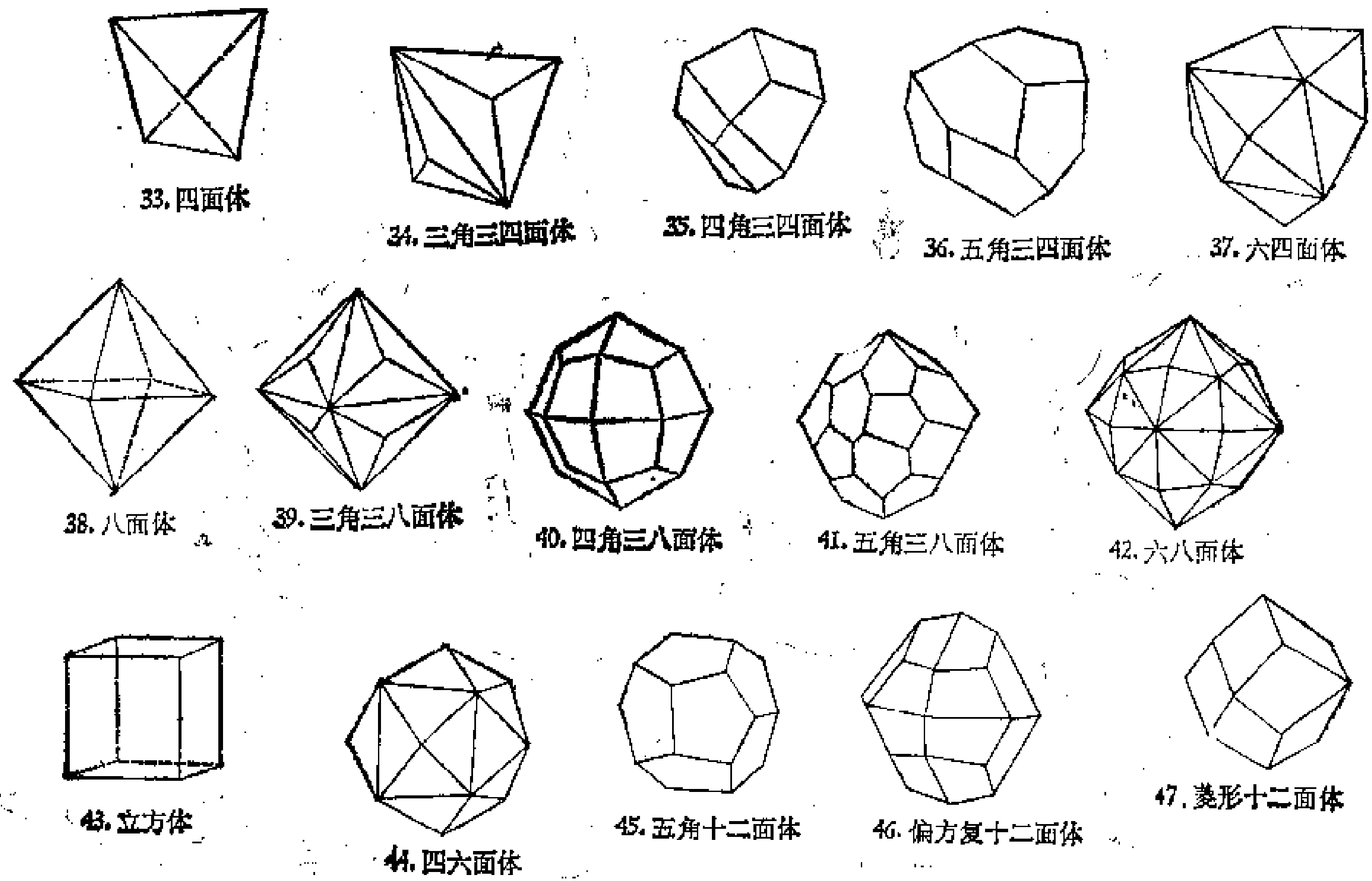


图 6.10 立方晶系中各单形的几何形状.

成不封闭空间的，称为开形．凡单形自成封闭的几何多面体者，称为闭形．在 47 种不同几何形状的单形中，单面、板面、双面以及各种柱与锥等 17 种单形均属于开形，它们存在于低级和中级晶族中．其余 30 种单形都是闭形，高级晶族的 15 种单形全部都是闭形，中级晶族中有 13 种闭形，而低级晶族仅有 2 种单形为闭形．

(4) 在闭形中，有时会遇到两个单形互成镜象反映关系，这两个单形称为左右对映形，其中一个为左形，而另一个必为右形．在三方、四方和六方偏方面体、五角三四面体、五角三八面体和菱方四面体等六种单形中，均存在着左右对映形，其中三方偏方面体单形常在水晶中出现的．

(5) 对于两个形状相同、取向互异的同种单形，如果借助于旋转 90° (四轴定向者为 60°)，即能使两者的取向达到完全一致者，则这两个单形中有一个为正形，而另一个必为负形．不是所有的单形都有正、负形，只有以 3 或 $\bar{6}$, $\bar{4}$ 对称轴为 c 轴的单形中，才有部分单形具有正、负形，其中经常遇到的是四面体和菱面体的正形与负形．

(6) 同一个单形的各个晶面与其对称元素的相对位置相同，取其中任一晶面为起始晶面，通过该单形的所有对称元素的对称操作，可推导出其他所有晶面，因此，为使用方便起见，可使用单形中的一个晶面符号，并用{ }括起来来代表该单形，这种符号称为单形符号．例如，八面体的单形符号为{111}，菱形十二面体的单形符号为{110}，立方体的单形符号为{100}等．

6.2.3 单形的组合——聚形

晶体外形是一个封闭的几何图形，因而单独一个开形构不成一个晶体外形，但开形同其他单形相组合，则可构成一个晶体外形．两个或两个以上的单形相组合而成聚形，换句话说，聚形是由两个或两个以上的单形聚合而成．

单形相组合而成聚形，在任何情况下，只有对称性相同的单形才能相组合成聚形，即只有属于同一点群的单形，才能组合成聚

形．在每一个点群中，可能出现的单形最多只有 7 种，但在一个聚形中可能出现的单形个数，却无一定的限制，也可以有两个或两个以上的同种单形同时并存．例如：具有优良热释电性能的硫酸三甘肽（TGS）晶体外形，是由四个菱方柱与四个平行双面所组成的聚形，因此，TGS 晶体的所有单形均为开形．TGS 晶体外形如图 6.11 所示．

磷酸二氢钾（KDP）晶体外形是由四方柱与四方双锥两种单形所组成的聚形，如图 6.12 所示．因此，KDP 型晶体的两个单形，一个为开形，而另一个为闭形．

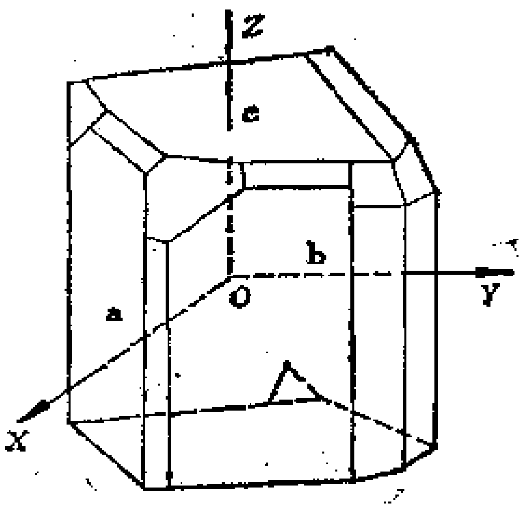


图 6.11　TGS 晶体外形．

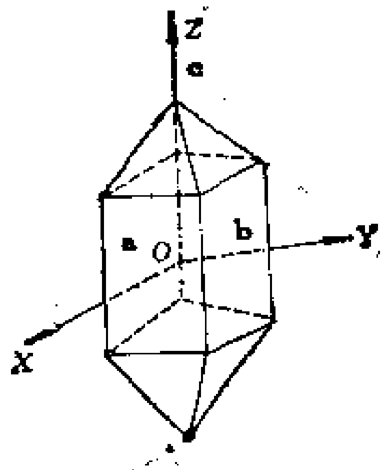


图 6.12　KDP 晶体外形．

石榴石型晶体外形是由四角三八面体与菱形十二面体两种单形相组合而成的聚形，如图 6.13 所示．因此，石榴石型晶体的两种单形均为闭形．

以晶体对称性为基础而引出的单形概念，它是分析晶体外形的一个重要手段．晶体外形呈单形出现者较少，大多数是以聚形的形式出现的．分析聚形中的单形，不仅可用来鉴别晶体，而且还有助于分析晶体中产生缺陷的起因．当分析聚形中的单形时，首先是决定该聚形所属的点群，然后再利用单形所表现出来的特征来决定聚形中的所有单形．在聚形中，不同单形的晶面是无法借助于晶体对称元素的对称操作而相互联系，因而它们的形状、大

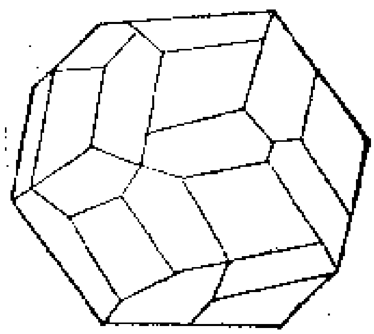


图 6.13　石榴石型晶体的外形.

小、数量及其物理化学性质等也就有所不同.

晶体生长时，若生长速率保持不变，晶面沿其法线方向向外平行推移的轨迹为一锥体，这个锥体的顶点在晶体中心，锥体的底为晶面本身，称为生长锥，如图 6.14 所示.

生长锥在每个晶体中都是存在的. 不同单形的生长锥，其生长速率、物理化学性质、杂质的吸附以及所含有的缺陷等均不相

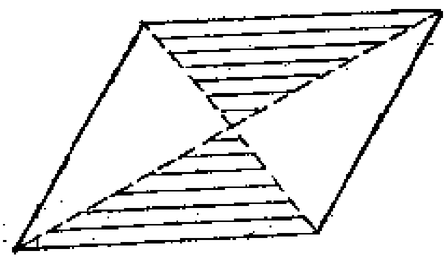
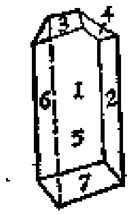
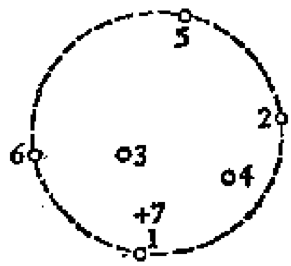
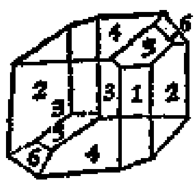
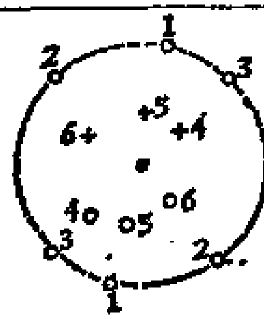
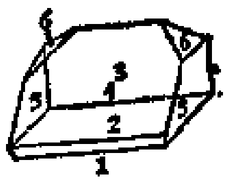
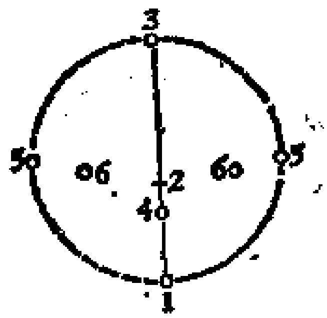
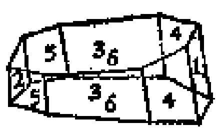
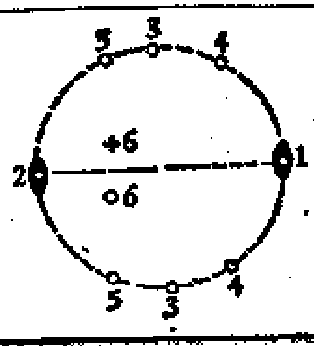


图 6.14　生长锥示意图.

同，因此，晶体由于存在着不同的生长锥，总是或多或少地破坏了晶体的均匀性，有时严重地影响到晶体的物理性质. 晶体的均匀性可以说只存在于晶体的同一单形的生长锥中. 如何消除生长锥对晶体均匀性的影响，这是一个晶体生长研究中的课题，例如：在生长 TGS 晶体时，可采用旋转圆盘法生长片状单晶，以便保证晶体均匀地沿单一方向生长，这就是一个实际例子.

6.2.4 32 种点群中聚形举例(见表 6.2)

表 6.2 32 种点群中的聚形举例

晶系	点群	聚形举例	聚形的极射赤平投影
三斜	(1) C_1-1	$Sr(C_4H_4O_6H)_2\cdot 5H_2O$ 晶体 1.单面 (100) 2.单面 (010) 3.单面 (001) 4.单面 (111) 5.单面 ($\bar{1}00$) 6.单面 ($0\bar{1}0$) 7.单面 ($10\bar{1}$) 	
	(2) C_i-$\bar{1}$	$H(Fe,Mn)Ca_2Al_2B(SiO_4)_4$ 晶体 1.板面 (100) 2.板面 (110) 3.板面 ($1\bar{1}0$) 4.板面 ($1\bar{1}1$) 5.板面 (101) 6.板面 (111) 	
单斜	(3) C_s-m	$CH_3C_6H_4NH\cdot C_6H_4CO_2C_2H_5$ 晶体 1.单面 (100) 2.单面 ($00\bar{1}$) 3.单面 ($\bar{1}00$) 4.单面 (101) 5.板面 (010) 6.双面 (011) 	
	(4) C_2-2	$C_{12}H_{24}O_{12}$ 晶体 1.单面 (010) 2.单面 ($0\bar{1}0$) 3.板面 (100) 4.双面 (110) 5.双面 ($1\bar{1}0$) 6.双面 ($0\bar{1}1$) 	

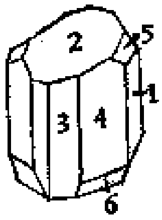
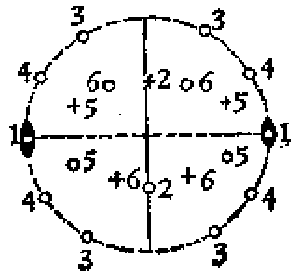
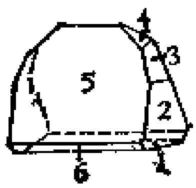
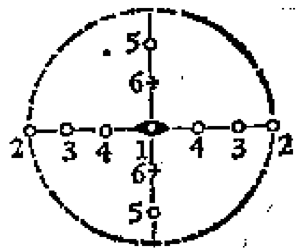
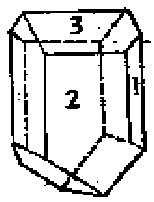
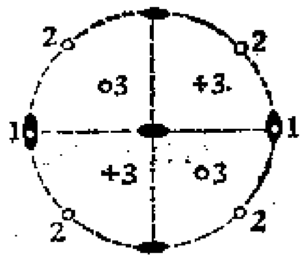
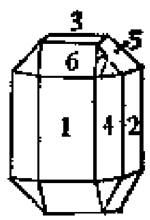
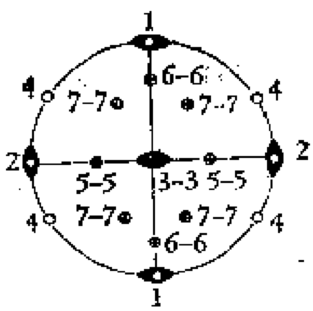
晶系	点群	聚形举例	聚形的极射赤平投影
	(5) C_{2h}-$2/m$	AsS 晶体  1.板面 (010) 2.板面 (001) 3.菱方柱 (210) 4.菱方柱 (110) 5.菱方柱 (011) 6.菱方柱 $(1\bar{1}1)$	
	(6) C_{2v}-$mm2$	$(NH_4)MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 晶体  1.单面 $(00\bar{1})$ 2.板面 (010) 3.双面 (041) 4.双面 (011) 5.双面 (101) 6.双面 $(10\bar{3})$	
斜	(7) D_2-222	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 晶体  1.板面 (010) 2.菱方柱 (110) 3.菱方四面体 (111)	
方	(8) D_{2h}-mmm	$(Mg, Fe)_2SiO_4$ 晶体  1.板面 (100) 2.板面 (010) 3.板面 (001) 4.菱方柱 (110) 5.菱方柱 (011) 6.菱方柱 (101) 7.菱方双锥体 (111)	

表 6.2（续）

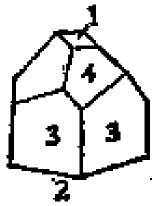
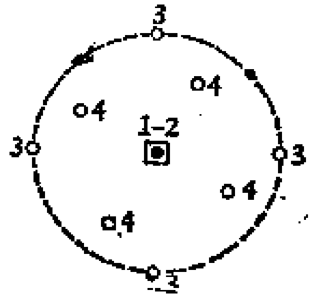
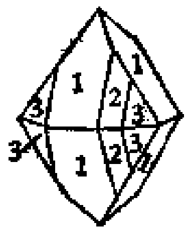
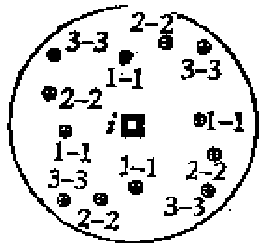
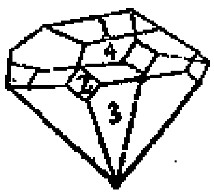
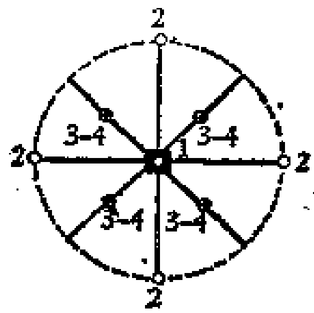
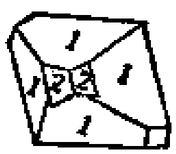
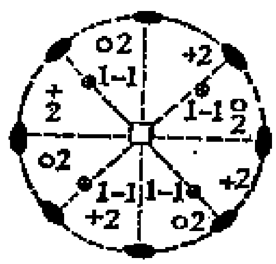
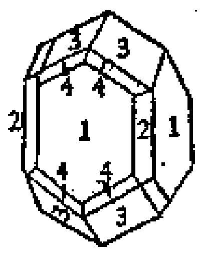
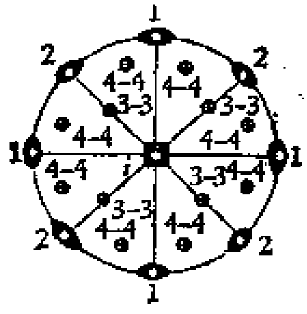
晶系	点群	聚形举例	聚形的极射赤平投影
正方	(9) C_4-4	$Y(Nb, Ta)O_4$ 晶体  1.单面（001） 2.单面（00$\bar{1}$） 3.正(四)方柱（230） 4.正方锥（111）	
	(10) C_{4h}-4/m	$CaMoO_4$ 晶体  1.正方双锥体（011） 2.正方双锥体（313） 3.正方双锥体（111）	
	(11) C_{4v}-4mm	$C_5H_{12}O_4$ 晶体  1.单面（001） 2.正方柱（100） 3.正方锥（11$\bar{1}$） 4.正方锥（111）	
	(12) D_4-422	$CCl_3CO_2KCCl_3CO_2H$ 晶体  1.正方双锥体（111） 2.正方偏方面体（311）	
	(13) D_{4h}-4/mmm	$ZrSiO_4$ 晶体  1.正方柱（100） 2.正方柱（110） 3.正方双锥体（111） 4.复正方双锥体（131）	

表6.2 （续）

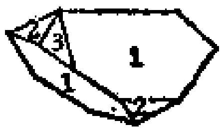
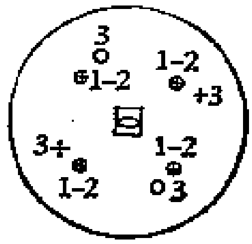
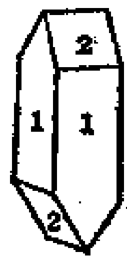
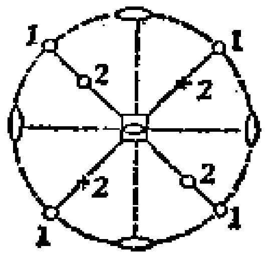
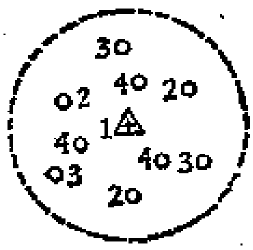
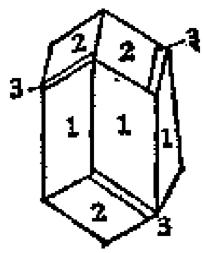
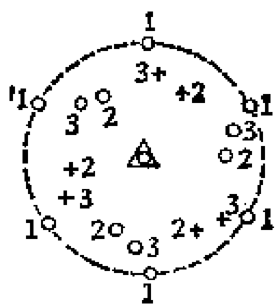
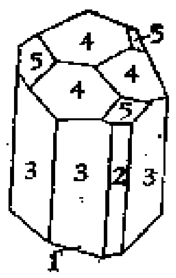
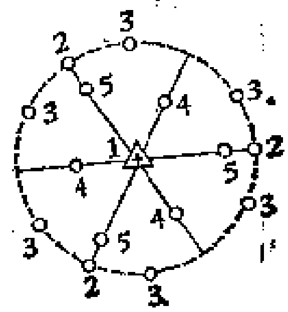
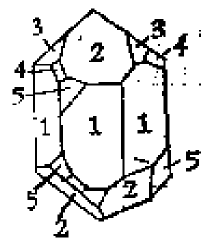
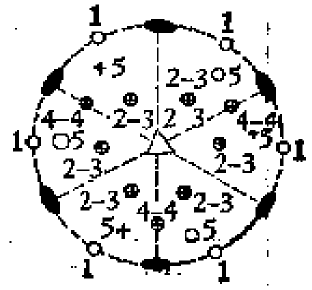
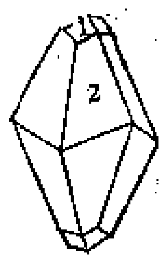
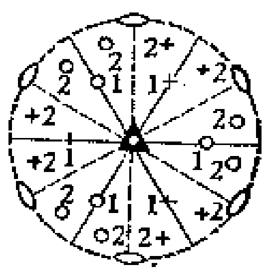
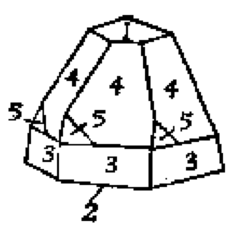
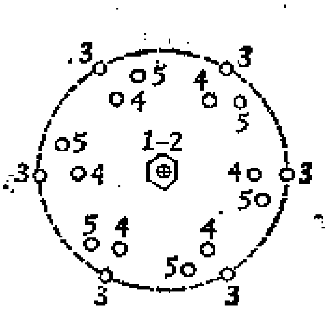
晶系	点　群	聚　形　举　例	聚形的极射赤平投影
	(14) S_4-$\bar{4}$	$N(C_2H_5)_4I$ 晶体  1.正方四面体（111） 2.正方四面体（$1\bar{1}1$） 3.正方四面体（hkl）	
	(15) D_{2d}-$\bar{4}2m$	$CO(NH_2)_2$ 晶体  1.正方柱（110） 2.正方四面体（111）	
三	(16) C_3-3	$Na_2I_2O_8\cdot6H_2O$ 晶体  1.单面（$000\bar{1}$） 2.三方锥（$10\bar{1}1$） 3.三方锥（$02\bar{2}1$） 4.三方锥（$hi\bar{k}l$）	
方	(17) C_{3i}-$\bar{3}$	$Cu_6(Si_6O_{18})\cdot6H_2O$ 晶体  1.六方柱（$11\bar{2}0$） 2.菱面体（$10\bar{1}1$） 3.菱面体（$hi\bar{k}l$）	

表 6 2 （续）

晶系	点群	聚形举例	聚形的极射赤平投影
	(18) C_{3v}-$3m$	$NaMgAl_6[(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}]$ 晶体  1.单面(000$\bar{1}$) 2.三方柱(10$\bar{1}$0) 3.六方柱(11$\bar{2}$0) 4.三方锥(01$\bar{1}$2) 5.三方锥(10$\bar{1}$1)	
	(19) D_3-32	低温水晶 (SiO_2)  1.六方柱(10$\bar{1}$0) 2.菱面体(10$\bar{1}$1) 3.菱面体(01$\bar{1}$1) 4.三方双锥体(11$\bar{2}$1) 5.三方偏方面体 ($hi\bar{k}l$)	
	(20) D_{3d}-$\bar{3}m$	方解石 ($CaCO_3$) 晶体  1.菱面体(10$\bar{1}$1) 2.复三方偏三角面体(21$\bar{3}$1)	
六方	(21) C_6-6	硫酸钾锂 ($LiKSO_4$) 晶体  1.单面(0001) 2.单面(000$\bar{1}$) 3.六方柱(10$\bar{1}$0) 4.六方锥(10$\bar{1}$1) 5.六方锥($hi\bar{k}l$)	

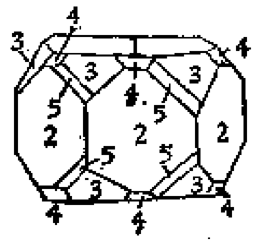
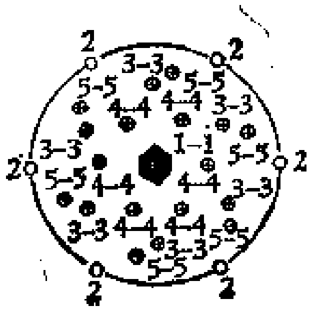
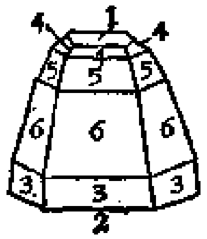
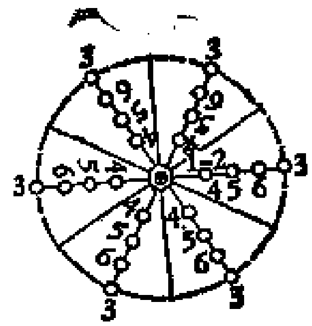
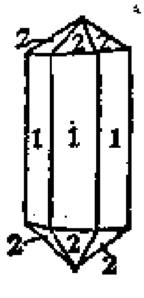
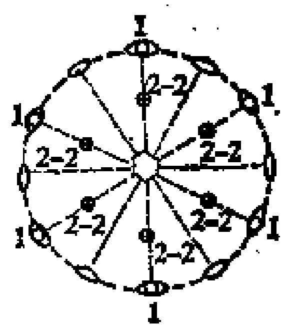
晶系	点群	聚形举例	聚形的极射赤平投影
六方	(22) C_{6h}-6/*m*	$Co_3[(OH\cdot Cl\cdot F)(PO_4)_3]$ 晶体  1.板面 (0001) 2.六方柱 (10$\bar{1}$0) 3.六方双锥体 (11$\bar{2}$1) 4.六方双锥体 (10$\bar{1}$1) 5.六方双锥体 (*hkil*)	
	(23) C_{6v}-6*mm*	硫化镉 (CdS) 晶体  1.单面(0001) 2.单面(000$\bar{1}$) 3.六方柱 (10$\bar{1}$0) 4.六方锥 (10$\bar{1}$2) 5.六方锥 (10$\bar{1}$1) 6.六方锥 (20$\bar{2}$1)	
	(24) *D*6-622	$K_4MoO_{12}SiO_4$ 晶体  1.六方柱(10$\bar{1}$0) 2.六方双锥 (*hk*$\bar{i}$*l*)	

表 6.2 （续）

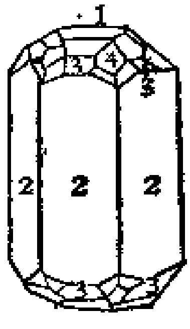
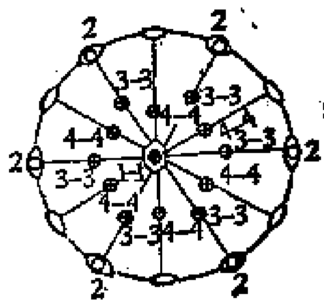
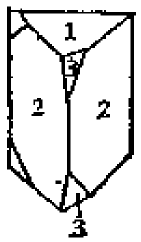
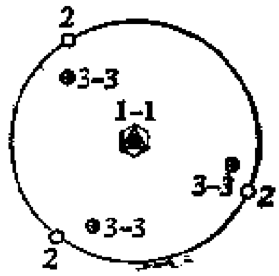
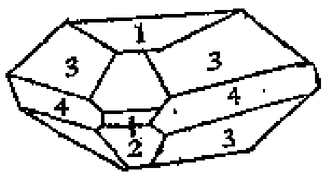
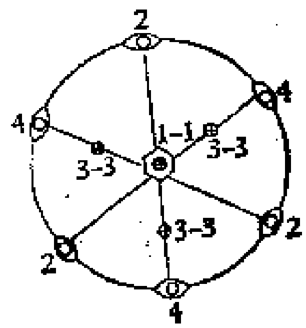
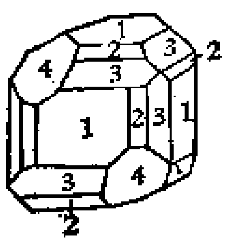
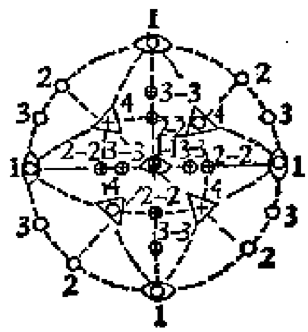
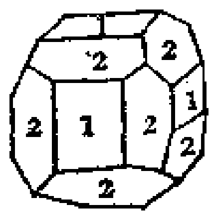
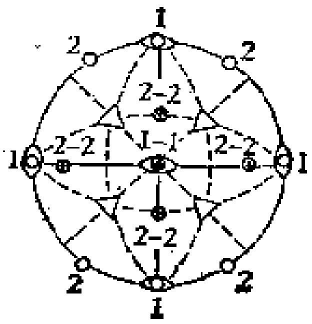
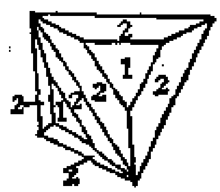
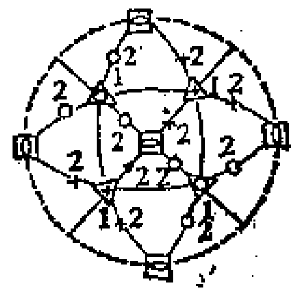
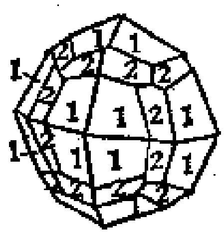
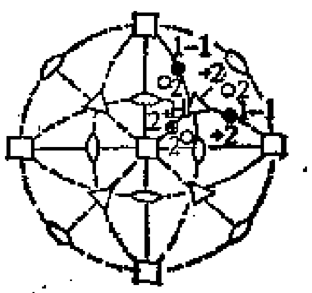
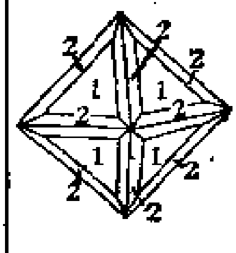
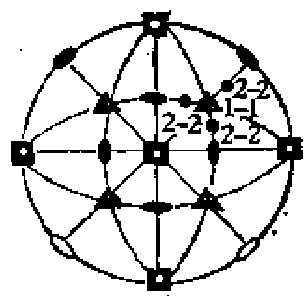
晶系	点群	聚形举例	聚形的极射赤平投影
六	(25) D_{6h}-$6/mmm$	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ 晶体  1. 板面(0001) 2. 六方柱$(10\bar{1}0)$ 3. 六方双锥体$(10\bar{1}1)$ 4. 六方双锥体$(20\bar{2}1)$	
	(26) C_{3h}-$\bar{6}$	Ag_2PO_4H 晶体  1. 板面 (0001) 2. 三方柱$(10\bar{1}0)$ 3. 三方双锥体$(hi\bar{k}l)$	
方	(27) D_{3h}-$\bar{6}2m$	$BaTi(Si_3O_9)$ 晶体  1. 板面 (0001) 2. 三方柱 $(11\bar{2}0)$ 3. 三方双锥体 $(2\bar{1}\bar{1}1)$ 4. 三方柱	
立方	(28) T-23	氯化钠 ($NaClO_3$) 晶体  1. 立方体(100) 2. 菱形十二面体(110) 3. 五角十二面体(120) 4. 四面体$(1\bar{1}1)$	

表 6.2 （续）

晶系	点群	聚形举例	聚形的极射赤平投影
立方	(29) T_h-$m3$	黄铁矿（FeS_2）晶体  1.立方体(100) 2.五角十二面体(210)	
	(30) T_d-$\bar{4}3m$	$(Cu,Fe,Zn,Ag)_{24}(Sb,As)_8S_{26}$ 晶体  1.四面体(111) 2.三角三四面体(211)	
	(31) O-432	NH_4Cl 晶体  1.四角三八面体(211) 2.五角三八面体(hkl)	
	(32) O_h-$m3m$	方铅矿（PbS）晶体  1.八面体(111) 2.三角三八面体(221)	

§6.3 实际晶体的生长外形

在上节中，我们已阐明了晶体的理想外形，在晶体中属于同一单形的各个晶面均应有同等发育，生长速率相等，形状与大小均应相同，并应保持着面平、棱直等的几何特征．就晶体结构而言，结构基元应按照空间点阵的规律作长程有序的排列，相应点阵中的阵点应全部被同类原子所占据，这样的晶体称为理想完整晶体．如果晶体是理想完整的，那么，同一品种晶体就应该具有完全相同的物理性能，然而，实际晶体样品所表现出来的物理性能却往往有所差别(例如离子晶体的电导率、扩散现象等)，这种性能称为晶体结构敏感性，因为实际晶体具有各种各样缺陷，所以它才具有结构敏感性．晶体缺陷及其组态不仅表现在结构敏感性能上，也常常反映到晶体生长外形的变化，属于同一个单形的各个晶面往往发育不等．

6.3.1 晶体的生长习性

在相同的外界条件下，同一品种晶体所生长出的外形，理应大致相同，这一性质称为晶体的生长习性．晶体外形只不过是其内部结构的外在反映，所以晶体生长外形所表现出来的生长习性，必然要受到内部结构的制约，因此，晶体结构是决定晶体生长习性的内因．晶体生长习性根据其生长形态特征，分为下述三种基本类型．

(1) **等向生长型** 晶体沿坐标轴三个方向的发育大致相等．一般来讲，晶体的对称性越高，越易成等向生长型．立方晶系晶体多易成这种生长型．例如，石榴石型、白钨矿型等晶体属于这种类型．

(2) **单向生长型** 所谓单向生长型是指晶体沿一个方向生长较快，而在其他方向的生长缓慢．中级晶族晶体都具有唯一的一个高次对称轴，因此，易成单向生长型．例如，水晶、磷酸二氢钾

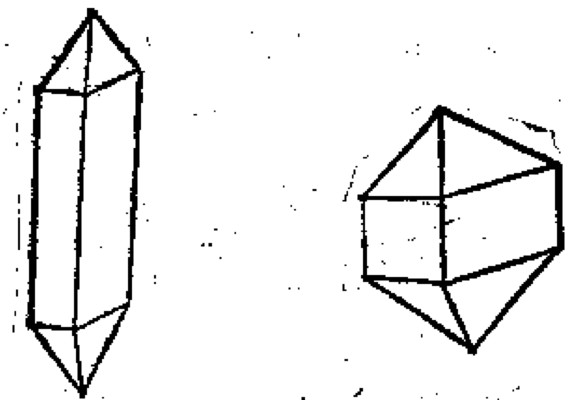
(KDP)型晶体等均属于这种生长型.

(3) **两向生长型** 所谓两向生长型是指晶体沿着两个方向生长较快，而在其他方向上很缓慢，以至很难生长. 例如：云母等晶体是这种生长型的典型.

显然，在不同的生长型之间，还存在着各种不同的过渡型.

晶体的生长习性不仅受其内部结构的制约，同时，在晶体生长过程中，外界环境条件也起着重要作用. 下面列举几个实例来加以说明.

例 1 从水溶液中生长出来的磷酸二氢钾 (KDP) 型晶体，其生长外形应为正方双锥和正方柱两种单形所组成的聚形，但由于生长环境条件的不同，所表现出来的生长习性就有明显的不同. 在正常生长条件下，晶体锥面生长较快，而柱面生长缓慢，晶体生长外形细而长；但当增大溶液的 pH 值时，晶体锥面生长减慢，而柱面生长加快，晶体生长外形粗而短，如图 6.15 所示.

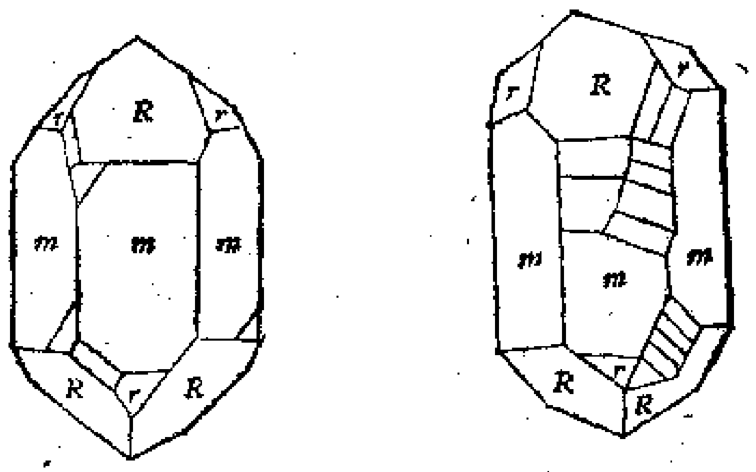


(A) 正常情况　　(B) 溶液 pH 值增大时

图 6.15　KDP 型晶体生长外形.

例 2 水晶的生长习性. 长期以来，人们对天然水晶的生长习性问题已经作了不少研究工作. 有人曾提出用大菱面 $R\{10\bar{1}1\}$ 和小菱面 $r\{1\bar{1}01\}$ 上三方微斜面的结晶方位来鉴定晶体的左右型的方法. 天然水晶的左右型如图 6.16 所示.

自从人工水晶问世以来，人们注意到晶体表面结构花纹的形态、结晶方位与其内部结构间的联系. 剖析其生长习性，发现了水



(A) 左型　　　　(B) 右型

图 6.16　水晶 (α-SiO_2) 的左、右型.

晶的三方偏方面体单形的发育与晶体中的缺陷形成有着密切的关系．而此种单形的发育有利于杂质的进入，这又促进了三方偏方面体的形成，故两者相辅相成．增加助溶剂浓度，则可抑制三方偏方面体的发育，使缺陷减少，晶体质量相应地得到了提高．

例 3　在助熔剂 PbO-PbF_2 中生长掺铬铝酸铍 (Cr^{3+}-$BeAl_2O_4$) 晶体，晶体显露面为 {010}，{011} 和 {111}，如图 6.17 所示．

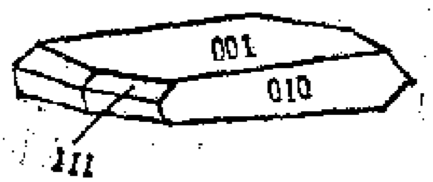


图 6.17　PbO-PbF_2 助熔剂中生长的 Cr^{3+}-$BeAl_2O_4$ 晶体生长外形

随着助熔剂中 B_2O_3 含量的增多，则 {011} 面的面积增大，[110] 方向缩短，如图 6.18 所示．

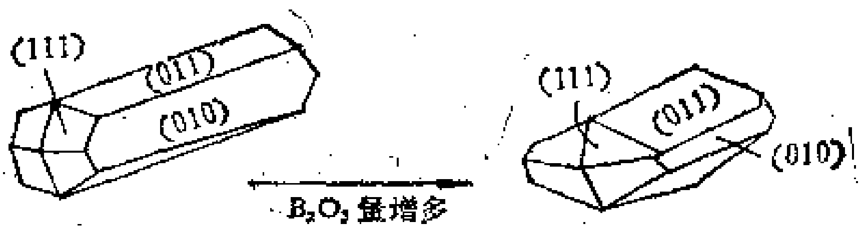


图 6.18　PbO-PbF_2-B_2O_3 助熔剂生长 Cr^{3+}-$BeAl_2O_4$ 晶体外形.

用提拉法沿 a 或 b 或 c 轴生长的 Cr^{3+}-$BeAl_2O_4$ 晶体，采用多种方法测定显露面而进行指标化，所得结果与助熔剂法生长晶体的显露面基本上是一致的。这说明该晶体的这些显露面与晶体结构有着比较直接的联系。

例 4 铌酸锂 ($LiNbO_3$) 晶体的生长脊。铌酸锂晶体的理想外形如图 6.19 所示。

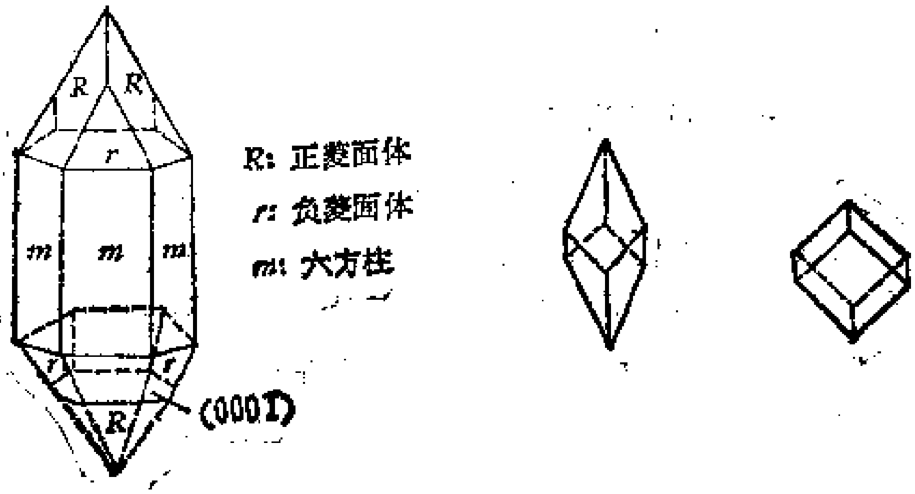


图 6.19 铌酸锂晶体的理想外形.

铌酸锂晶体外形是由正菱面体 (R)、负菱面体 (r) 和由两组三方柱组成的六方柱 (m) 三种单形构成的。正、负菱面体比较发育，正菱面体 (R) 晶面主要有 $\{01\bar{1}1\}$，$\{01\bar{1}2\}$，$\{01\bar{1}4\}$ 等，其中以 $\{01\bar{1}2\}$ 较易显露。负菱面体 (r) 的主要晶面有 $\{10\bar{1}1\}$，$\{10\bar{1}2\}$，$\{10\bar{1}4\}$，$\{20\bar{2}1\}$ 等，其中以 $\{10\bar{1}2\}$ 最易显露。

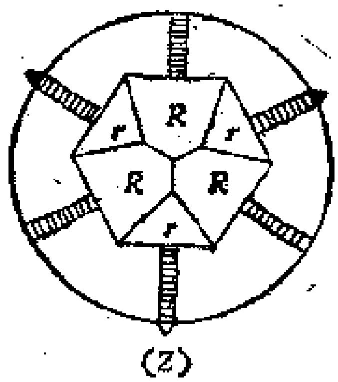


图 6.20 Z 轴提拉晶体生长时，正、负菱面 (R, r) 与生长脊的对应关系.

用 [0001] 方向提拉法生长的铌酸锂晶体，生长脊的分布是围绕三次对称轴 (Z 轴) 的对称性出现的，于放肩部位通常可见到两组生长脊，一组为 3 根突起的生长脊，另一组为 3 根比较平缓的生长脊，两组生长脊相间分布，每组生长脊的交角均为 120°，两组

生长脊相互错开 60°. 若用 [000$\bar{1}$] 方向提拉法生长晶体时，生长脊出现的位置相互调换，绕 Z 轴转动 60°，它与正、负菱面体（R，r）的结晶方位是对应的.

沿 Z 轴提拉晶体生长时，正、负菱面（R，r）与生长脊的对应关系如图 6.20 所示.

用提拉法生长晶体时，生长脊的出现这是晶体生长习性顽强表现出的形式之一.

6.3.2 晶体生长的二型性

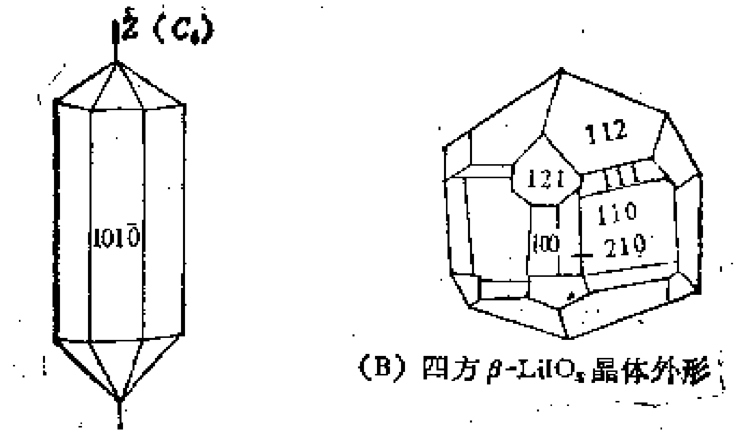
如果某一结晶物质存在着两种不同的晶体结构型式，则称该结晶物质具有二型性(二型性又称为同质二象性).

在人工培育单晶时，常常遇到关于晶体二型性的问题. 例如：对于磷酸二氘钾 ($KD_xH_{1-x}PO_4$)（简称 KD*P）晶体，由于晶体生长时的同位素效应，KD*P 晶体有两种异型体. 一种是与磷酸二氢钾 (KDP) 晶体同型的类质同象体，晶体的点群为 D_{2d}-$\bar{4}$2m；另一种晶体属于单斜晶系，点群为 C_2-2. KD*P 晶体二型性的存在，使生长正方 KD*P 晶体增加了复杂性. 在晶体生长溶液中，正方和单斜晶体依一定含氘量和温度区间而存在，并在一定生长条件下，能通过溶液相互转变(或固-固相变)，对生长正方晶体产生干扰，有时严重地影响到晶体的培育工作的正常进行.

在人工培育碘酸锂 (α-$LiIO_3$) 单晶时，也遇到晶体二型性的干扰问题. α-$LiIO_3$ 晶体的点群为 C_6-6，而 β-$LiIO_3$ 晶体的点群为 C_{4h}-4/m，这两种晶体生长外形如图 6.21 所示.

在 α-$LiIO_3$ 晶体生长时，如果 β-$LiIO_3$ 晶体一旦在溶液中出现，就会迅速生长，并严重地抑制了 α-$LiIO_3$ 晶体的生长，以至最后几乎使 α-$LiIO_3$ 晶体停止生长. 相反，当溶液为不饱和时，可以看到正方晶体先于六方晶体溶解. 碘酸锂晶体二型性的形成与转变，不仅同温度、压力这些因素有关，而且还和所处的生长环境相(如溶液中的杂质、pH 值和过饱和度等)有着密切的联系.

金刚石与石墨是碳的两种晶型，这两者的键型是不同的，属



(A) 六方 α-$LiIO_3$ 晶体外形

(B) 四方 β-$LiIO_3$ 晶体外形

图 6.21 碘酸锂晶体的二型性.

于二型性. 硫化锌 (ZnS) 晶体也存在着二型性，即立方和六方硫化锌晶体. 如果一结晶物质存在着两种以上不同的晶体结构型式，则称该结晶物质存在着多型性(亦称同质多象). 例如，二氧化钛 (TiO_2) 有金红石、板钛矿和锐钛矿三种晶型，在这些晶体结构中，钛 (Ti) 的配位多面体均为 (TiO_6) 八面体组成. 二氧化硅 (SiO_2) 也有多种晶型，结构型式可为水晶、鳞石英和方英石等.

6.3.3 类质同象与类质多象

(1) *类质同象* 类质同象的概念，最初是指某些化学性质密切相关的化合物，具有相同或相似外形的现象而言的. 这一现象最早是在磷酸二氢钾 (KDP) 型结构晶体上发现的. 磷酸二氢钾 (KDP)、磷酸二氢铵 (ADP)、砷酸二氢钾 (KH_2AsO_4) 等晶体的成分虽然不同，但晶体外形均是由正方柱与正方双锥所组成的聚形，

表 6.3 几种 KDP 型结构晶体的晶体学参数

晶体	晶面角		轴率
	(101)∧(011)	(101)∧(10$\bar{1}$)	(a:c)
KH_2PO_4(KDP)	57°58′	93°30′	1:0.939
KH_2AsO_4(KDA)	57°52′	93°40′	1:0.938
$NH_4H_2PO_4$(ADP)	68°10′	89°38′	1:1.0076

其晶体学参数也十分相近，见表 6.3.

从晶体结构方面来讲，凡具有相同或相似晶体结构类型的晶体都统称为类质同象。例如，铜 (Cu)、银 (Ag)、金 (Au)、氯化钠 (NaCl)、硫化铅 (PbS) 与氮化钪 (ScN) 晶体等，它们的结构均属于立方面心点阵，因此，这些晶体都可称为类质同象。后来，有人进一步提出，如果两种结晶物质不仅具有相同或相似的晶体结构，而且能够形成混晶，则称这两种结晶物质为狭义的类质同象。例如，KDP 与 KD*P 可形成 $KH_{2-x}D_xPO_4$ 混晶即属于这种类型的晶体。因此，近代的类质同象概念主要应包含如下两个方面的内容：(i) 晶体几何的相似性，即结构型的相似性；(ii) 混合性，即能相互间形成混晶。

(2) 类质多象　对于化学式属于同一类型(如AB，ABX_3，…)的系列离子化合物晶体，如它们的负离子相同，当把这些离子化合物中的正离子按周期系中某一族进行排列时，随着正离子半径大小、极化性能等逐渐变化到一定程度时，晶体结构型及其外形将发生明显的突变，这一现象称为类质多象(morphotropy，也称为变形性)。例如

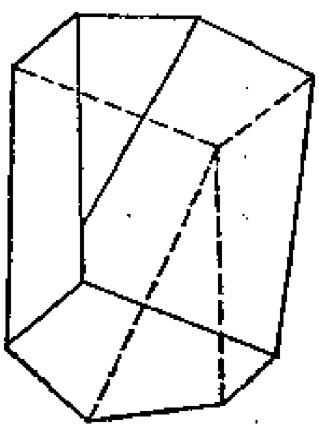


图 6.22　磷酸二氢铯晶体外形.

正离子半径 1.33 Å → 1.52 Å → 1.70 Å

晶体	KDP	RbH_2PO_4	CsH_2PO_4
晶体结构型	↑—正方型—	—↑	↑ 单斜型

磷酸二氢钾 (KDP) 与磷酸二氢铷 (RDP) 均属于 KDP 型结构，但到磷酸二氢铯 (CDP) 晶体时，由于 Cs^+ 半径较大，不能结晶成 KDP 型，而结晶成单斜型，如图 6.22 所示。因此 KDP 型晶体与磷酸二氢铯晶体属于类质多象。

6.3.4　双晶

无论是天然晶体还是人工晶体，常常遇到许多晶体连生在一起的问题，晶体连生的情况基本上可分为规则连生和不规则连生

两类.

同种晶体的规则连生,即构成双晶,又称孪晶. 双晶的具体结合关系,可用双晶面、双晶轴或双晶中心来表征. 反映双晶中,双晶面是使双晶的两个单体通过反映后重合或平行的假想平面. 在旋转双晶中使两个单体重合的旋转轴,称为双晶轴,在倒反双晶中,能使两个单体通过倒反后相互重合的假想点,称为双晶中心. 双晶面、双晶轴和双晶中心构成了双晶元素. 也可以这样说,构成双晶的两个单体相互发生对称重复时,所凭借的几何要素(面、线、点)称为双晶元素. 在此要指出的是:双晶接合面与双晶面是两个不同的概念. 前者是双晶中两个单体间相接触而实际存在的公共界面,而后者是双晶的两个单体借以发生对映重复关系的假想平面. 双晶面是平面,而双晶接合面可能是平面,也可能是非平面.

双晶的两个单体之间的结合规律称为双晶律. 矿物学家考察了自然界矿物中形形色色的各种双晶,总结出了许多双晶律,并赋予各种特殊的名称,有的是以该双晶可以作为其特征的矿物的名称来命名. 例如:在尖晶石中经常出现以(111)为双晶面的双晶,这种双晶已成为了尖晶石的一种特征,于是以(111)为双晶面的双晶,即称为尖晶石律双晶. 此外,还有诸如云母律、钠长石律等等. 在双晶律名称中,还有的是以最初发现矿物的地名来命名. 例如:道芬律(Dauphiné France)、卡尔斯巴律(Carlsbad, Bohemia, Czechaslovakia)等等. 也还有的是以双晶形状、双晶面或接合面来命名等.

双晶的种类繁多,迄今尚无统一分类的方法. 目前,一般应用两种分类方法,即矿物学分类方法和晶体学分类方法.

矿物学分类方法是按照双晶单体间接合方式的不同,而分为不同的双晶类型,主要有如下几种:

(1) **简单双晶** 双晶的两个单体以同一种双晶律结合,其中按结合方式不同又可分为:(i) 接触双晶,即两个单体以明显而规则的接合面相接触;(ii) 贯穿双晶,即两个单体相互穿插,接

合面较复杂。

（2）**反复双晶**　由两个以上单体，彼此间按同一双晶律，并多次反复出现而构成的双晶群，其中有聚片双晶、轮式双晶等。前者表现为一系列接触双晶的聚合，所有的双晶接合面都互相平行，如图6.23所示。而后者由两个以上的单体按同一种双晶律所组成，表现为若干组接触双晶或穿插双晶的组合，各接合面依次成等角度相交，双晶总体呈环状或轮状，如图6.24所示。

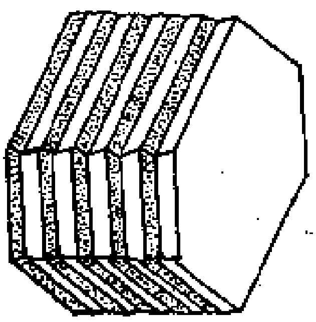
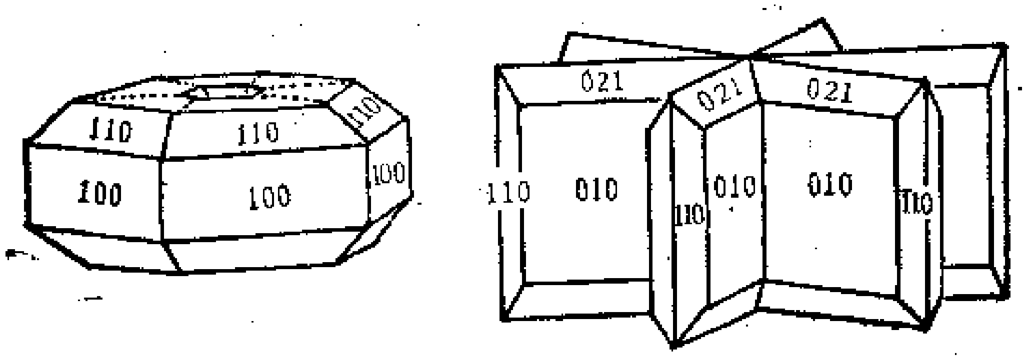


图6.23　聚片双晶.



(A)　　　　(B)

图6.24　环状与轮状双晶.
(A) 金红石的环状六连晶；(B) 白铅矿的轮式三连晶.

（3）**复合双晶**　由两个以上单体按不同的双晶律所组成的双晶。图6.25所示的斜长石双晶就是按三种不同的双晶律结合在一起而组成的，接合面均为(010)，其中单体1与2以及3与4彼此间均按钠长石律结合，双晶轴垂直于(010)；单体2和3之间按卡尔斯巴律结合，双晶轴平行于c轴；于是单体1和4之间也存在着卡尔斯巴律关系。另外，单体1和3以及2和4之间也分别构成一定的双晶关系，双晶轴位

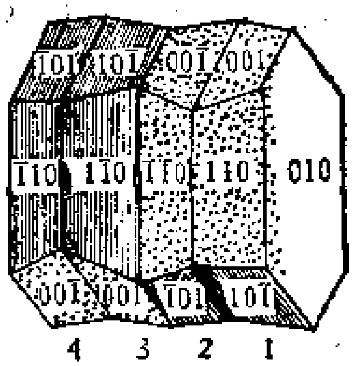


图6.25　钠长石的卡-钠复合双晶.

于(010)面内,且垂直于 c 轴. 这样的双晶关系称为钠长石-卡尔斯巴律. 由这样三种双晶律共同组成的复合双晶,称为卡-钠复合双晶.

晶体学分类方法是按照双晶形成的方式来划分的，主要有如下几种:

(1) **生长双晶** 这种双晶是在晶体生长过程中形成的，大多用来研究双晶形成机制问题.

(2) **转变双晶** 这种双晶是在晶体同质多象转变中产生的. 例如六方的β石英,当因温度下降而转变成三方水晶时,经常会产生双晶.

(3) **机械双晶** 由于受到机械应力作用，使其一部分晶格以孪生的方式发生形变，从而形成双晶. 例如对水晶施加某种应力时,往往会产生双晶. 机械双晶模型见图 10.11.

一般来说，生长双晶大多属于原生双晶，机械双晶大多属于次生双晶,但两者难以绝对地划分,如在晶体的生长过程中,由于受到热应力的作用,也可能产生机械双晶.

下面简要介绍人工晶体中所形成的双晶.

(1) **人工水晶** 人工水晶常出现的一种双晶是道芬双晶，道芬双晶是以道芬律结合起来的双晶，所谓道芬律是专指水晶中这样的一种双晶结合方式,即两个同型晶体(均为左型或均为右型,即旋型一致)以 c 轴为双晶轴所构成的贯穿双晶,而两个单体的极轴方向相反,如图 6.26 所示. 这种双晶失去了压电效应,因此，称为电学双晶. 这种双晶由于光轴一致,旋光方向相同,故不影响晶体的光学性质. 在这种晶体表面上可以看到明显的双晶边界线，它是一条闭合曲线. 当将晶体切片用氢氟酸腐蚀后，可以清楚地显示出这种不规则的镶嵌结构. 水晶的道芬双晶有的是原生，但也有次生的.

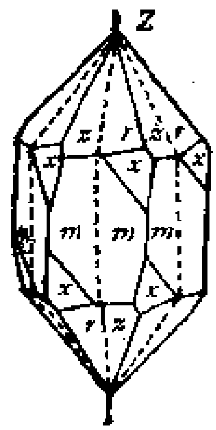


图 6.26 水晶的道芬双晶.

水晶中另一种常见的双晶为巴西双晶，巴西双晶是由两个旋型相反、极轴方向也相反、c 轴相互平行的单体，以 $(11\bar{2}0)$ 为双晶面贯穿而构成的，如图 6.27 所示. 由于两个单体的旋光性相反，从而使其失去了旋光特性，因此，称这种双晶为光学双晶. 因为巴西双晶的两个单体的极轴方向相反，故也失去了压电效应. 因此在晶体生长过程中，应力求避免产生巴西双晶.

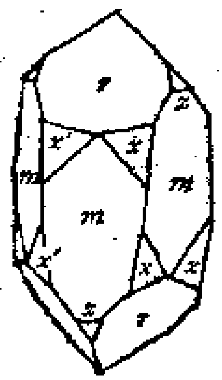


图 6.27 水晶的巴西双晶.

(2) 五硼酸钾 ($KB_5O_8 \cdot 4H_2O$) 所形成的双晶　五硼酸钾 ($KB_5O_8 \cdot 4H_2O$)（简称 KB_5）晶体属于斜方晶系，点群为 C_{2v}-$mm2$，空间群为 C_{2v}^{17}-Aba，它是一种紫外倍频晶体材料，可采用缓慢降温法从水溶液中生长.

五硼酸钾晶体理想外形如图 6.28 所示.

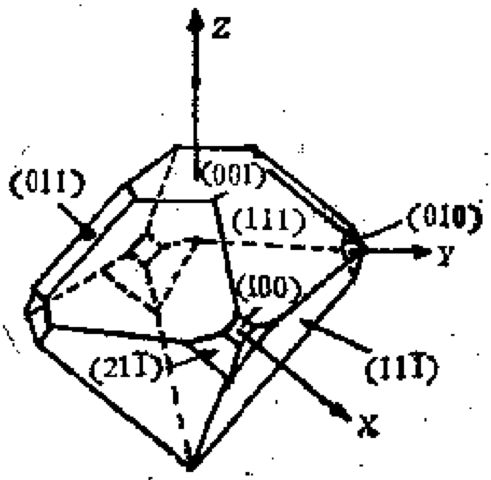


图 6.28 五硼酸钾晶体的理想外形.

五硼酸钾晶体在生长过程中很容易产生双晶，这给人工培育完整大单晶造成相当大的困难，经过对其双晶形态的分析与观察，其双晶形态有下述三种基本类型：

(i) 简单接触双晶. 这类双晶是由两个单体结合而成，组成

双晶的两个单体间互为反映体，这两个单体之间是以简单的平面相相接合的，正如图 6.29 所示。

(ii) 三个单体结合成的双晶——反复三连晶。在这类双晶中，双晶的三个单体分别以双晶面 $(01\bar{1})$ 为接合面。图 6.30 示出了这类双晶。

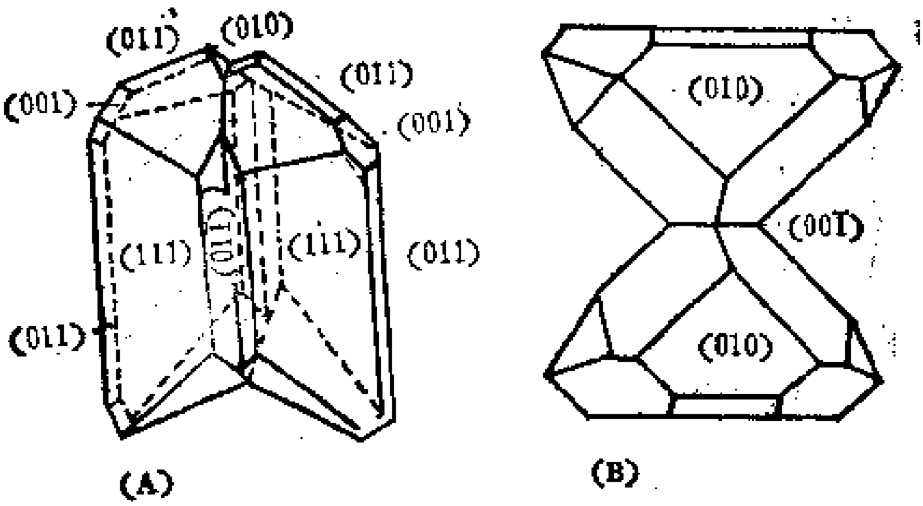


图 6.29 五硼酸钾晶体的简单接触双晶。
(A) $(01\bar{1})$; 为接合面 (B) $(00\bar{1})$ 为接合面。

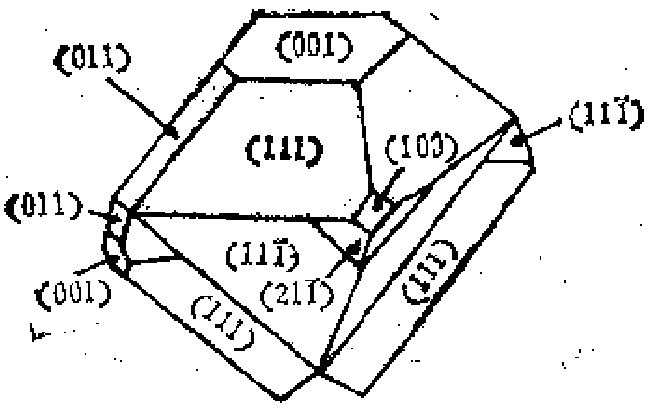


图 6.30 五硼酸钾晶体的反复三连晶。

(iii) 三个以上单体结合的双晶——复合双晶。这类双晶中有 4 个单体结合的 X 形双晶。五个单体结合的刀形双晶和八个单体结合的十字双晶等。图 6.31 示出了这类双晶。单体之间彼此有

着不同的结合方式，通常是以双晶面 $(01\bar{1})$，$(03\bar{2})$ 等相结合的.

KB_5 双晶的形成，除了晶体结构本身存有某些双晶位置，以促成产生双晶的可能性之外，晶体生长的外部条件也是产生双晶的重要因素. 通过对双晶形成过程和生长实验的观察发现，当生长溶液的过饱和度超过一定界限时，易于形成双晶. 自发结晶的晶体多为双晶.

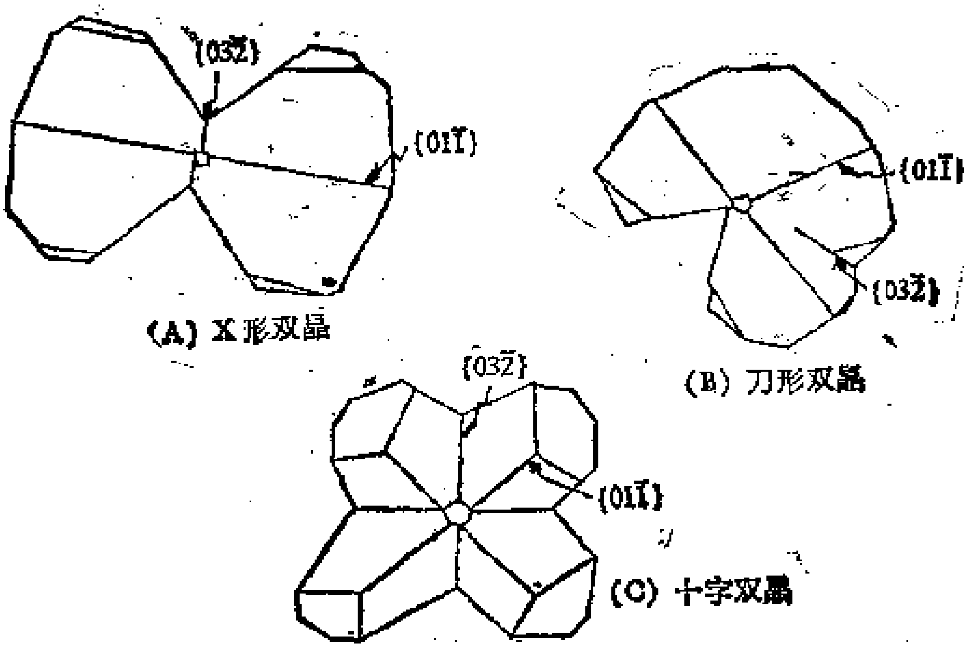


图 6.31 五硼酸钾晶体的复合双晶.

(3) **铌酸钡钠 (BNN) 的微双晶** 从熔体中生长铌酸钡钠单晶时，从高温到室温存在如下两次相变过程：

$$\text{BNN 非铁电相} \xrightleftharpoons{560^\circ\text{C}} \text{BNN 正方相} \xrightleftharpoons{260^\circ\text{C}} \text{斜方相}.$$

在这个相变过程中会出现微双晶(又称微孪晶)，这些微双晶将对其倍频效应产生不利的影响，因此在使用这种晶体以前，必须去微双晶，去除微双晶是生长这种单晶的一个重要的工艺过程.

(4) **配向浮生** 异种晶体彼此间有规则的连生，或者同种晶体间以不同单形的晶面相接合而构成的有规则连生，这种晶体生长现象称为配向浮生或简称浮生.

配向浮生产生的原因，其实质并不决定于形成浮生的异种晶体之间具有相同的化学成分或相同的对称性，而主要是由于两者之间存在着晶体结构上相似面网和确定的取向而造成的。例如，氯化钠（NaCl）晶体在溴化铵（NH_4Br）晶体的（100）和（110）面上的浮生，如图 6.32 所示。

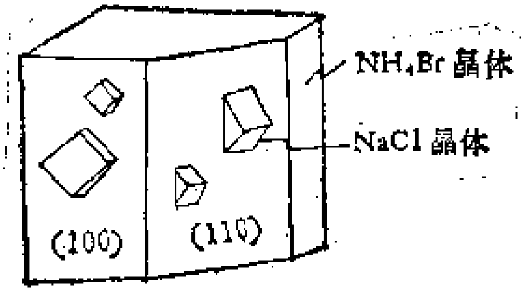


图 6.32 氯化钠晶体在溴化铵晶体上的浮生。

氯化钠晶体和溴化铵晶体均属于立方晶系，但前者为立方面心型结构，后者为氯化铯（CsCl）型结构(立方体心型结构)，为了保持两者面网与其取向的相似性，当 NaCl 晶体以（100）面网浮生于 NH_4Br 晶体的（100）晶面上时，必定按对角线方向排列；而当以（110）面网浮生于（110）晶面上时，两者就绕 [110] 方向，彼此错开 90°，以利于浮生。

在半导体工业中，外延生长是配向浮生原理的重要应用。外延生长有汽相外延和液外延等之分。

6.3.5 物理化学条件对晶体生长外形的影响

决定晶体生长外形的因素，除了内部结构因素以外，还存在外部物理化学条件的影响。本节仅就溶液生长中的温度、过饱和度、杂质和液流等因素，对晶体生长外形的影响作简要地介绍。

（1）温度　晶体生长外形的变化，主要取决于晶体各个晶面相对生长速率的变化。

在不同温度的生长条件下，水晶会出现不同的生长外形。

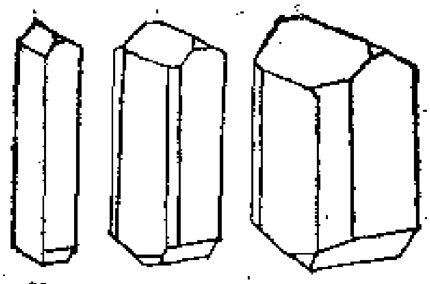


图 6.33 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 晶体外形随生长温度不同而变化的情况.

硫酸镁 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 在不同温度下结晶，也常常会出现不同的生长外形，如图 6.33 所示.

温度的变化导致晶体各个晶面相对生长速率的变化，从而改变了晶体的生长外形. 关于晶面生长速率、生长界面能与温度之间的函数关系，尚有待进一步探讨的.

(2) *溶液的过饱和度* 溶液过饱和度对晶体生长外形的影响，可用蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 晶体生长为例来加以说明. 若蔗糖晶体在过饱和度较低的溶液中生长时，晶体外形的晶面较少；而在过饱和度较高的溶液中生长时，晶体外形的晶面较多，如图 6.34 所示.

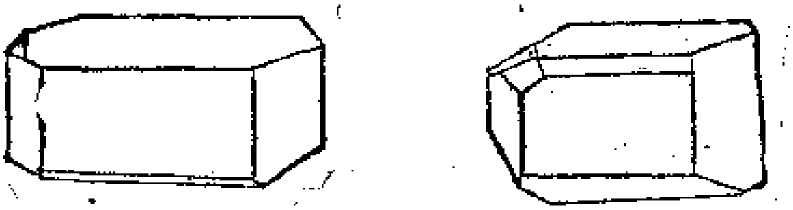


图 6.34 蔗糖晶体外形.

但有的晶体则相反，当溶液过饱和度大时，晶形简单，但在溶液过饱和度小时，晶形反而复杂. 例如，明矾 [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] 晶体生长外形就属于这种类型，如图 6.35 所示.

(3) *杂质* 溶液中的杂质，对晶体各个晶面相对生长速率有显著的影响，而且随着杂质的种类及其含量的不同，其影响也有差

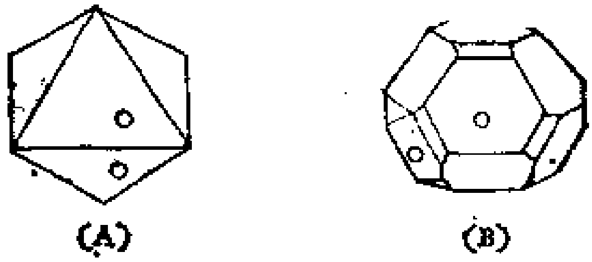


图 6.35 明矾晶体的外形.
图中：(A) 高过饱和度；(B) 低过饱和度.

异.

硫酸三甘肽(TGS)晶体，由于掺入的杂质不同，其晶形发生显著的变化，如图 6.36 所示。

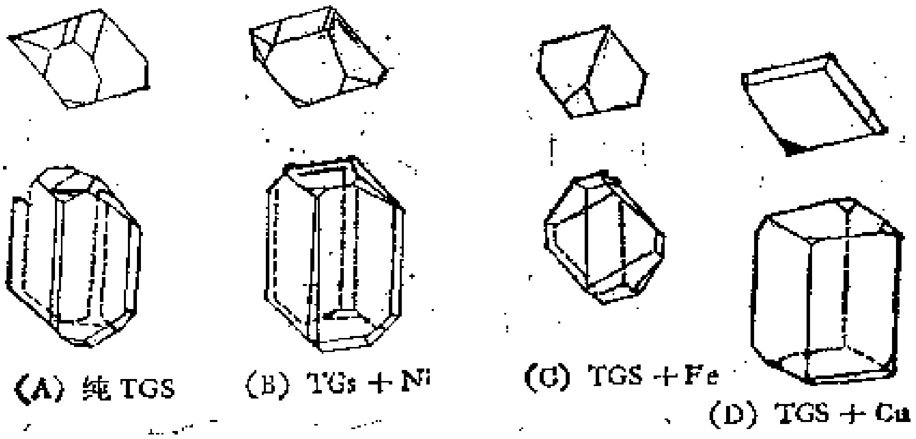


图 6.36 杂质对 TGS 晶体生长外形的影响.

(4) *液流* 液流对晶体生长外形的影响是非常明显的，如用一块长柱状水晶横挂于高压釜育晶器中，使晶轴与液流方向垂直，对着营养料液流供应的大菱面R $(10\bar{1}1)$ 发育得很大，而小菱面$r(10\bar{1}\bar{1})$ 发育得很小，表现出明显的差异，柱面(m)变窄，见图 6.37. 由于溶液流动方向对各族晶面的生长速率影响比较明显，故



图 6.37 液流对水晶生长外形的影响.

可以根据晶体的结晶习性来研究天然晶体成矿时溶液的流动方向。

当从低温水溶液生长晶体时，一般均采用晶体作正、反向转动，以求得液流对晶面的流量均等，从而减少由于晶体周围的溶质供应不匀而产生的晶体缺陷。

物理化学条件不仅影响到晶体生长外形，而且有时还能影响到晶体内部结构的变化，从而出现同质多象的现象。

6.3.6 实际晶体的对称性

理想晶体的对称性能够在外形上得到明确的反映，但对实际晶体来说，同一单形的晶面经常发育不等，从而掩盖了晶体所固有的宏观对称性。例如，从水溶液中培育磷酸二氢钾（KDP）晶体过程中，经常观察到，由于生长条件的差异，如籽晶的形状与质量、溶液流动情况和空间位置等不同，KDP 晶体的锥面 {101} 生长的形状与大小很不相同，如图 6.38 所示。

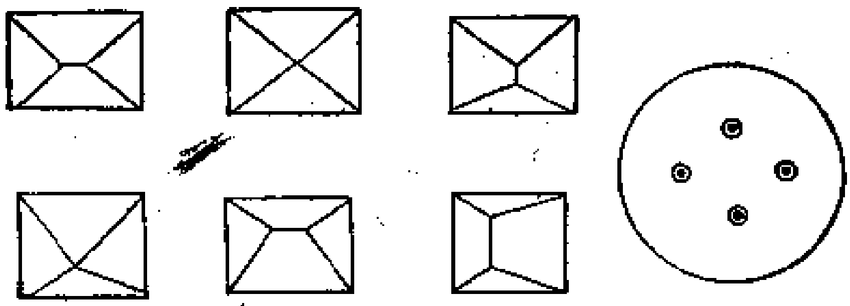


图 6.38 KDP 晶体的 {101} 面俯视示意图.

为了显露晶体所固有的宏观对称性，可对晶体进行晶面角测量，并作其极射赤平投影，经过去伪存真的工作，就可描绘出晶体的理想外形。尽管晶体外形很不相同（见图 6.38），但相应晶面角守恒，对称性属于 D_{4h}-$4/mmm$ 点群。但 X 射线晶体结构分析结果表明，KDP 晶体的对称性属于 D_{2d}-$\bar{4}2m$ 点群。这一结论也可以利用晶体蚀象得到证明。KDP 晶体的锥面 {101} 经水浸蚀后，进行显微观察时发现，在高次对称轴方向上存在的不是普通 4

次对称轴 c_4，而是 4 次反轴 s_4，在垂直于高次对称轴方向上也不存在着对称面 (m)．KDP 晶体的锥面 {101} 蚀象的取向如图 6.39 所示．

实际上，KDP 晶体外形是由一个四方柱与 4 个板面所组成的聚形，所表现出来的 8 个锥面 {101} 并不是属于一个四方双锥单形．

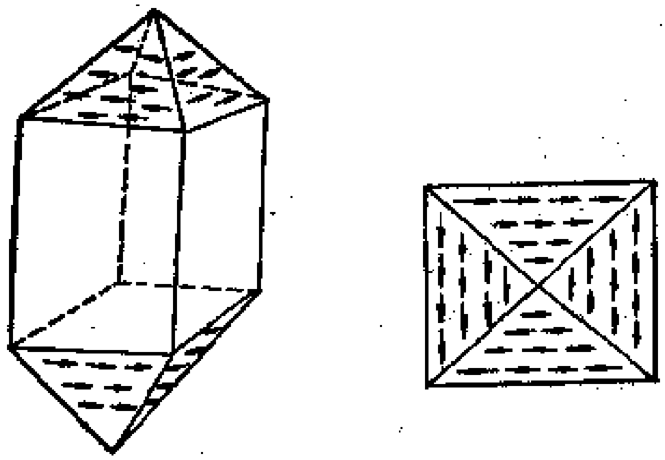


图 6.39 KDP 晶体锥面 {101} 上的蚀象取向．

确定实际晶体对称性的方法，还可利用其他晶体物理性质来鉴定，如具有压电性、热电性与倍频效应等的晶体，均无对称中心．当晶体外形分不出左、右形，可利用晶体的旋光性来检验晶体是否属于对称对映点群．如碘酸锂 (α-$LiIO_3$) 晶体没有左、右形，但它具有旋光性，由此也可判断该晶体中不可能存在对称面与对称中心．

6.3.7 晶体生长过程中的形态稳定性

晶体生长外形问题，过去人们长期以来只从晶体几何学、热力学和动力学等角度来进行解释．到本世纪六十年代开始，有人提出了晶体形态稳定性理论．晶体的生长形态与其生长过程中的界面稳定性密切相关的．所谓晶体形态稳定性理论，实际上可以说是晶体生长界面稳定性问题．所谓界面稳定性，就是要求晶体在

生长过程中始终处于亚稳态，当界面上出现微小的干扰时，能够随着时间的推移加以消除．但若在生长界面上出现的干扰随着时间的推移而增大，那么这样的界面就是不稳定的．或者说其稳定性被破坏了．

晶体生长界面处的质量输运和热量输运的情况，显然对界面稳定性有直接的影响．例如，晶体从熔体中生长时，若界面前沿存在着一个区域，该区域内的熔体温度低于凝固点，即该区域中的熔体处于过冷状态，这时，如果界面上出现干扰，就会在过冷区内迅速地增大，从而使界面成为不稳定的，因为这种情况是由于组分浓度变化而产生的，故称为组分过冷．熔体的组分过冷可使生长界面变成胞状界面*，如图 6.40 所示．如果熔体的组分过冷严重时，可引起晶体的枝蔓状生长．胞状界面在许多晶体生长中经常遇到，这对晶体生长质量将发生严重的影响．

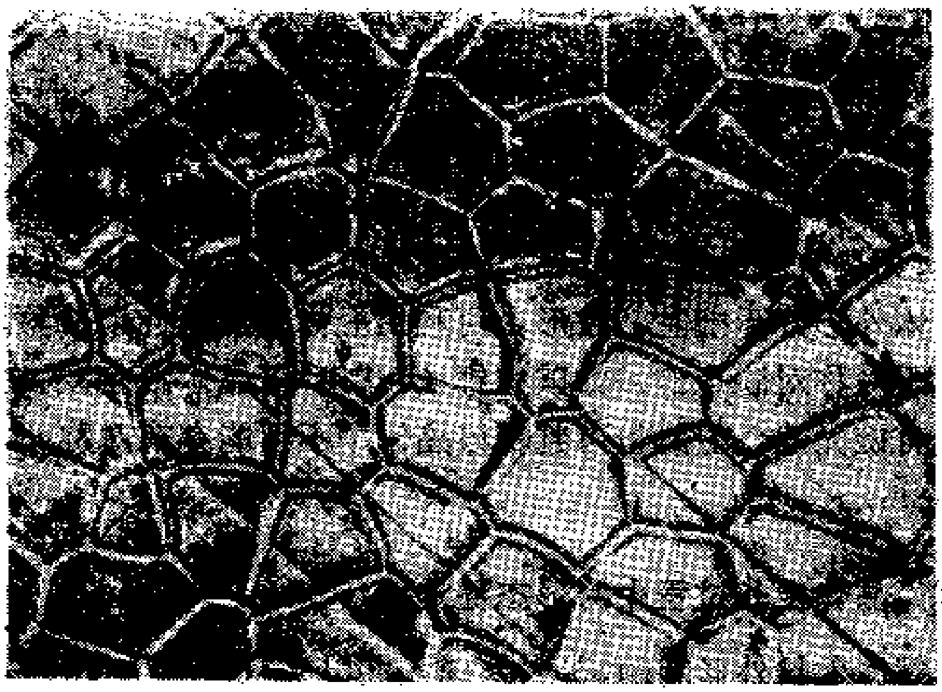


图 6.40　用倾倒法获得的掺杂铝晶体的胞状界面．

---

* D. P. Woodruth, The Solid-Liquid Interface, Cambridge University Press, p. 84 (1973).

参 考 文 献

[1] 仲维卓等著，人工水晶，科学出版社 (1983).

[2] 闵乃本著，晶体生长的物理基础，上海科技出版社 (1982).

[3] Г. М. 波波夫、И. И. 沙弗兰诺夫斯著，尹积成、周凝瑞译，结晶学，上海中外书局 (1953).

[4] 南京大学地质系岩矿教研室，结晶学与矿物学，地质出版社 (1978).

[5] 大川章哉，晶体生长理论，固体物理 2，11(1975).

[6] F. C. Phillips, An Introduction to Crystallography, Longmans, Green and Co. London (1957).

[7] A. Kelly and G. W. Groves, Crystallography and Crystall Defects, Longmans Group Limited, London (1970).

[8] Doremus, R. H. Roberts, B. W. and Turnbull, D., Growth and Perfection of Crystalls, Wiley (1958).

[9] Schneer, C. J., Crystal Form and Structure, Wiley, Chichester (1977).

[10] Glasser, L. S., Crystallography and Its Application, Van Nostrand-Reinbold, Wolkinghan (1977).

[11] M. J. Buerger, Elementary Crystallography, Wiley, New York (1963).

[12] Ueda, R. and Mullin, J. B., Crystal Growth and Characterization, North-Holland (1975).

[13] Gilman, J. J., The Art and Science of Growing Crystals, Wiley (1963).

[14] Peiser, H. S., Crystal Growth, Pergaman (1967).

[15] Б. К. Вайнштейн, Современная Кристаллография 1 том Издательство, «НАУКА», Москва (1979).

后　　记

本书是我长期从事教学、科研实践的总结．在编写的过程中，除了全面地考虑系统性以外，重点突出了“近代”与“基础”两个环节，以使本书既可用作大专院校有关专业师生及研究生的参考用书，又可供从事晶体材料与晶体生长工作的科技人员使用．

根据近代晶体的定义，晶体的分布是极其广泛的，可以说，我们是生活在一个“晶体世界”里．钢铁、陶瓷、建筑材料……以及自然界存在的岩石、矿物…，等等，无一不是由结晶物质组成的，对于这些量大面广的材料的重要性，人们早已熟悉和了解，但为了透彻地说明问题，现仅以单晶材料为例来作进一步的说明．单晶材料不仅广泛地应用于半导体器件、微电子学器件、固体激光与红外器件、光学仪表元件以及各种敏感器件等等，而且也是发展新技术、新工艺的必不可少的基础材料；此外，单晶材料还是研究固体理论的关键样品材料．晶体结构的知识与观点可用来分析各种材料的组成、结构和性能以及它们之间的关系，因此，我们可以说，材料科学的基础就是近代晶体学．另外，由于各近代学科之间的相互渗透，相互促进，使得近代晶体学与矿物学、化学与结构化学、金属学、固体物理学、磁学、药物学和分子生物学等学科的关系越来越密切．

本书在编写的整个过程中，始终得到了中国科学院院长卢嘉锡教授的热情鼓励、支持和帮助；中国科学院物理所吴乾章先生、张乐潓先生也给予多方的支持，并审阅了原稿，吴先生还亲自为本书写了前言；本书的初稿，承蒙中国科学院上海硅酸盐研究所由仲维卓、谭浩然、李德宇、华素坤、侯朝阳和陈永平等同志组成的审改小组进行了全面、系统、认真的审查和修改，提出了许多宝贵的意见；山东大学晶体材料研究所王民同志审阅了本书关于晶

体物理部分的内容，并作了补充与修改；陈金庚同志审阅了第七章，提出了修改意见；吕孟凯和魏景谦两同志抄写了初稿；刘清舜同志负责本书图表的照相；张红和张旗两同志对原稿进行了校对和最后的定稿抄写工作；山东大学的领导及有关同志也给予了大力支持和帮助；还要指出的是，自从我调到北京工业大学工作后，本书的编写工作也受到了北京工业大学的校领导与环化系同志们的重视、支持和关心，使本书得以最后顺利完成．现借此机会，对上述为本书的出版付出了辛勤劳动的专家和同志们表示衷心的谢意．

此外，王希敏老师除参加本书的第一、四、十二章的部分编写工作外，从制定该书的编写大纲到具体章节的内容编排、从收集资料到最后定稿等均付出了大量的劳动，特此感谢．

由于水平有限，书中难免存在差错和不妥之处，请读者批评指正．

著　　者